

Том 83, Номер 3

ISSN 0044-4537

Март 2009



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# **ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

том 83 № 3 2009 Март

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,  
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, 2009 г.  
© Редакция “Журнала физической химии” (составитель), 2009 г.

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 3, 2009

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамические свойства молибдата калия по данным калориметрии  
*К. С. Гавричев, М. А. Рюмин, А. В. Тюрин, В. М. Гуревич,  
Л. Н. Комиссарова, А. В. Хорошилов, Г. А. Шарпата* 407
- Стандартные парциальные мольные объемы ионов в N-метилпирролидоне при 298.15 K  
*А. Н. Новиков* 414
- Термодинамика испарения трииодида празеодима  
*В. Б. Моталов, Л. С. Кудин, Т. Маркус* 418
- Энтальпия образования природного сидерофиллита  
*Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова, И. А. Киселева, Т. Н. Шурига, О. В. Кононов* 426
- Density and Excess Molar Volume in a Binary Mixture of Anisaldehyde and Chlorobenzene at 303.15, 313.15 and 323.15 K  
*R. Baskaran, T. R. Kubendran* 430
- The Estimation of Ether's Enthalpies of Formation  
*Li Yansheng, Zhang Baolin, Li Hongping* 433
- Syntheses, Characterization and Thermal Properties of the Lanthanide Complexes with 2-mercaptopyridonic Acid and 1,10-phenanthroline  
*Qi Yang, Sanping Chen, Shengli Gao* 437

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Энергетические и геометрические характеристики переходного состояния в реакциях  $RO_2$  с C–H-связями карбонильных соединений  
*А. Ф. Шестаков, Е. Т. Денисов, Н. С. Емельянова, Т. Г. Денисова* 441

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- The Energy Dispersive Polarized X-ray Fluorescence Spectra of Alkali and Alkali Earth Metal Chloride Salts with Amino Acids at 25°C  
*Man Singh and Devendra Pal Singh* 450
- Влияние ионов никеля на буферную емкость водных растворов глицина  
*О. В. Долгих, Ву Тхи Зуен, Н. В. Соцкая* 463
- Сольватация L-серина в смесях воды с некоторыми апротонными растворителями при 298.15 K  
*И. Н. Межевой, В. Г. Баделин* 468
- Теплоемкость и плотность растворов иодидов бария и тетрабутиламмония в N-метилпирролидоне при 298.15 K  
*А. Н. Новиков, О. Ф. Ленина, В. А. Василёв* 473
- Влияние водно-ацетонового растворителя на кислотно-основные свойства глицилглицина  
*В. А. Исаева, В. В. Наумов, Ж. Ф. Гессе, В. А. Шарнин* 477
- Термодинамические характеристики реакций образования комплексов  $Zn^{2+}$  с D,L-триптофаном в водном растворе  
*Л. А. Кочергина, О. М. Дробилова* 481

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Экспериментальное и теоретическое исследование взаимодействия n-бутилмеркаптана с фенилацетиленом в кислой среде  
*А. К. Дюсенгалиев, К. И. Дюсенгалиев, Т. П. Сериков, Ю. А. Борисов* 486

Использование внутренних декартовых координат для описания молекулярных колебаний <i>А. С. Махнев</i>	493
Получение гамильтониана изотопозамещенной молекулы во внутренних декартовых координатах <i>А. С. Махнев</i>	500
Dft Studies on the Addition Reaction Between Germylene and Furan <i>Xiaojun Tan, Weihua Wang, Ping Li, Fei Liu</i>	507
Перенос заряда в системе сопряженных связей в молекулах цианобифенилов. Квантово-химические расчеты структуры и колебательного спектра <i>А. Н. Исаев, П. П. Шорьгин</i>	513
The Density Functional Theory Study on the Ionization Potentials and Electron Affinities of Cytosine–formamide Complexes <i>Chun-fang Su, Yan-min Li, Zheng-yu Zhou, Xiang-xiang Wang, and Ke-sheng Ma</i>	520

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Термостимулированные процессы в Eu-содержащих оксидных пленках с наночастицами серебра и золота <i>С. В. Ващенко, Ю. В. Бокшиц, А. П. Ступак, Г. П. Шевченко</i>	528
Электропроводность нанокомпозитов поли- <i>n</i> -ксилилен + CdS <i>И. А. Мисуркин, С. В. Титов, Т. С. Журавлева, И. В. Клименко, С. А. Завьялов, Е. И. Григорьев, С. Н. Чвалун</i>	534
Сжатие гранул нанопористых сверхсшитых полистирольных сорбентов как результат исключения крупных ионов минеральных электролитов из фазы полимера <i>А. В. Пастухов, В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, З. К. Блиникова, Н. Е. Кавалерская</i>	541

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

Термодинамический подход к оценке суммарной полезной работы разделения ступеней идеального каскада <i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов</i>	550
Зависимость удерживания от строения производных некоторых ароматических гетероциклов в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>С. В. Курбатова, Б. Р. Сайфутдинов, О. Г. Ларионов, В. В. Мешкова</i>	557
Закономерности удерживания 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения на силикагелях с привитыми алкильными группами в режиме ион-парной хроматографии <i>А. Д. Смоленков, С. А. Пономаренко, О. А. Шпигун</i>	565

### **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Влияние магнитного поля на термодинамические и кинетические параметры интеркаляции селенида галлия никелем <i>Н. Т. Покладок, И. И. Григорчак</i>	575
Тушение флуоресценции продуктов фотореакций в возбужденном синглетном состоянии <i>В. И. Томин</i>	580
Влияние магнитного поля на термодеструкцию формиата кобальта <i>П. А. Чернавский, В. И. Зайковский, Г. В. Панкина, Н. С. Перов, А. О. Туракулова</i>	586

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Лазероиндуцированная модификация коллагена в геле пульпозного ядра <i>И. В. Андреева, Н. Ю. Игнатьева, О. Л. Захаркина, В. В. Лунин</i>	590
Окисление пластохинола цитохромным <i>b<sub>6</sub>f</i> -комплексом. Исследование методом функционала плотности <i>А. Е. Фролов, А. Н. Тихонов</i>	593
Электросинтез анизидинов в водных растворах серной и уксусной кислот <i>Ю. А. Лисицын, Л. В. Григорьева</i>	596

---

## ХРОНИКА

Христофор Степанович Багдасарьян (к столетию со дня рождения)	598
К сведению читателей и авторов	600

---

---

---

Сдано в набор 15.09.2008 г.	Подписано к печати 26.12.2008 г.	Формат бумаги 60 × 88 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>		
Цифровая печать	Усл. печ. л. 25.0	Усл. кр.-отг. 7.5 тыс.	Уч.-изд. л. 25.9	Бум. л. 12.5
	Тираж 294 экз.	Зак. 1013		

---

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

# Contents

---

---

## Vol. 83, No. 3, 2009

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

- A Calorimetric Study of the Thermodynamic Properties of Potassium Molybdate  
*K. S. Gavrichev, M. A. Ryumin, A. V. Tyurin, V. M. Gurevich,  
L. N. Komissarova, A. V. Khoroshilov, and G. A. Sharpataya* 407
- The Standard Partial Molar Volumes of Ions in N-Methylpyrrolidone at 298.15 K  
*A. N. Novikov* 414
- The Thermodynamic Characteristics of Vaporization of Praseodymium Triiodide  
*V. B. Motalov, L. S. Kudin, and T. Markus* 418
- The Enthalpy of Formation of Natural Siderophyllite  
*L. P. Ogorodova, L. V. Mel'chakova, I. A. Kiseleva,  
T. N. Shuriga, and O. V. Kononov* 426
- Density and Excess Molar Volume in a Binary Mixture of Anisaldehyde  
and Chlorobenzene at 303.15, 313.15 and 323.15 K  
*R. Baskaran and T. R. Kubendran* 430
- The Estimation of Ether's Enthalpies of Formation  
*Li Yansheng, Zhang Baolin, and Li Hongping* 433
- Syntheses, Characterization and Thermal Properties of the Lanthanide Complexes  
with 2-Mercaptopyridonic Acid and 1,10-Phenanthroline  
*Qi Yang, Sanping Chen, and Shengli Gao* 437
- 

### CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Energy and Geometric Characteristics of the Transition State in Reactions  
of RO<sub>2</sub> with Carbonyl Compound C–H Bonds  
*A. F. Shestakov, E. T. Denisov, N. S. Emel'yanova, and T. G. Denisova* 441
- 

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Energy Dispersive Polarized X-ray Fluorescence Spectra of Alkali  
and Alkali Earth Metal Chloride Salts with Amino Acids at 25°C  
*M. Singh and D. P. Singh* 450
- The Influence of Nickel Ions on the Buffer Capacity of Aqueous Solutions of Glycine  
*O. V. Dolgikh, Vu Tkhi Zuen, and N. V. Sotskaya* 463
- The Solvation of L-Serine in Mixtures of Water with Some Aprotic Solvents at 298.15 K  
*I. N. Mezhevoi and V. G. Badelin* 468
- The Heat Capacity and Density of Solutions of Barium and Tetrabutylammonium Iodides  
in N-Methylpyrrolidone at 298.15 K  
*A. N. Novikov, O. F. Lenina, and V. A. Vasilev* 473
- The Influence of Water–Acetone Solvents on the Acid-Base Properties of Glycylglycine  
*V. A. Isaeva, V. V. Naumov, Zh. F. Gesse, and V. A. Sharnin* 477
- The Thermodynamic Characteristics of Formation of Zn<sup>2+</sup> Complexes  
with D,L-Tryptophan in Aqueous Solution  
*L. A. Kochergina and O. M. Drobilova* 481
- 

### STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- An Experimental and Theoretical Study of the Interaction  
of *n*-Butylmercaptan with Phenylacetylene in Acid Medium  
*A. K. Dyusengaliev, K. I. Dyusengaliev, T. P. Serikov, and Yu. A. Borisov* 486

The Use of Internal Cartesian Coordinates for Describing Molecular Vibrations <i>A. S. Makhnev</i>	493
The Construction of the Hamiltonian of an Isotope Substituted Molecule in Internal Cartesian Coordinates <i>A. S. Makhnev</i>	500
DFT Studies on the Addition Reaction Between Germylene and Furan <i>Xiaojun Tan, Weihua Wang, Ping Li, and Fei Liu</i>	507
Charge Transfer in Systems of Conjugated Bonds in Cyanobiphenyl Molecules: Quantum-Chemical Calculations of the Structure and Vibrational Spectra <i>A. N. Isaev and P. P. Shorygin</i>	513
The Density Functional Theory Study on the Ionization Potentials and Electron Affinities of Cytosine–Formamide Complexes <i>Chun-fang Su, Yan-min Li, Zheng-yu Zhou, Xiang-xiang Wang, and Ke-sheng Ma</i>	520

## PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

Thermally Stimulated Processes in Eu-Containing Oxide Films with Silver and Gold Nanoparticles <i>S. V. Vashchenko, Yu. V. Bokshits, A. P. Stupak, and G. P. Shevchenko</i>	528
The Electrical Conductivity of Poly- <i>p</i> -Xylylene + CdS Nanocomposites <i>I. A. Misurkin, S. V. Titov, T. S. Zhuravleva, I. V. Klimenko, S. A. Zav'yalov, E. I. Grigor'ev, and S. N. Chvalun</i>	534
The Contraction of Granules of Nanoporous Super-Cross-Linked Polystyrene Sorbents as a Result of the Exclusion of Large-Sized Mineral Electrolyte Ions from the Polymer Phase <i>A. V. Pastukhov, V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, Z. K. Blinnikova, and N. E. Kavalerskaya</i>	541

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

A Thermodynamic Approach to the Estimation of the Total Effective Separation Work of Ideal Cascade Steps <i>V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov</i>	550
The Influence of the Structure of Some Aromatic Heterocyclic Derivatives on Their Retention in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography <i>S. V. Kurbatova, B. R. Saifutdinov, O. G. Larionov, and V. V. Meshkovaya</i>	557
The Retention of 1,1-Dimethylhydrazine and Its Decomposition Products on Alkyl-Grafted Silica Gels under the Ion Pair Chromatography Conditions <i>A. D. Smolenkov, S. A. Ponomarenko, and O. A. Shpigun</i>	565

## PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Magnetic Field Effects on the Thermodynamic and Kinetic Parameters of Intercalation of Gallium Selenide with Nickel <i>N. T. Pokladok and I. I. Grigor'chak</i>	575
Fluorescence Quenching of Photoreaction Products in the Excited Singlet State <i>V. I. Tomin</i>	580
The Effect of a Magnetic Field on the Thermal Destruction of Cobalt Formate <i>P. A. Chernavskii, V. I. Zaikovskii, G. V. Pankina, N. S. Perov, and A. T. Turakulova</i>	586

## SHORT COMMUNICATIONS

Laser-Induced Modification of Collagen in Pulpose Nucleus Gel <i>I. V. Andreeva, N. Yu. Ignat'eva, O. L. Zakharkina, and V. V. Lunin</i>	590
---	-----

The Oxidation of Plastoquinol with a Cytochrome $b_6f$ Complex: A Density Functional Theory Study <i>A. E. Frolov and A. N. Tikhonov</i>	593
Electrosynthesis of Anisidines in Aqueous Sulfuric and Acetic Acids <i>Yu. A. Lisitsyn and L. V. Grigor'eva</i>	596
<hr/>	
<b>CHRONICLES</b>	
To the 100th Birthday of Khristofor Stepanovich Bagdasar'yan	598
<hr/>	
Rules to the Authors	600
<hr/> <hr/>	



**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.631

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТА КАЛИЯ  
ПО ДАННЫМ КАЛОРИМЕТРИИ**

© 2009 г. К. С. Гавричев\*, М. А. Рюмин\*, А. В. Тюрин\*, В. М. Гуревич\*\*,  
Л. Н. Комиссарова\*\*\*, А. В. Хорошилов\*, Г. А. Шарпатая\*

\*Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

\*\*Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

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

E-mail: TAC@igic.ras.ru

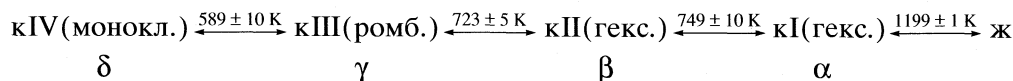
Поступила в редакцию 24.12.2007 г.

Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость  $K_2MoO_4$  в области низких температур. Рассчитаны сглаженные величины теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и изменения энтальпии в интервале температур 0–330 К. При 298.15 К определены стандартные термодинамические функции:  $C_p^\circ(298.15\text{ К}) = 143.1 \pm 0.2\text{ Дж К}^{-1}\text{ моль}^{-1}$ ,  $S^\circ(298.15\text{ К}) = 199.3 \pm 0.4\text{ Дж К}^{-1}\text{ моль}^{-1}$ ,  $H^\circ(298.15\text{ К}) - H^\circ(0) = 28.41 \pm 0.03\text{ кДж моль}^{-1}$ ,  $\Phi^\circ(298.15\text{ К}) = 104.0 \pm 0.4\text{ Дж К}^{-1}\text{ моль}^{-1}$ . Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено термическое поведение молибдата калия в области повышенных температур. Определены параметры полиморфных превращений и плавления молибдата калия.

В настоящее время молибдат калия активно используется в процессе синтеза перспективных материалов, однако данные о его термодинамических свойствах, необходимые для решения технологических задач, в литературе или отсутствуют или противоречивы. В справочном издании [1] приведены оценочное значение энтропии  $S^\circ(298.15\text{ К})$ , величины энтальпии и энергии Гиббса образования, а

также термические характеристики фазовых переходов. Сведений об изучении теплоемкости не обнаружено.

На основе данных термического и рентгенофазового анализов может быть предложена следующая схема обратимых фазовых превращений молибдата калия:



В этой схеме приведены усредненные значения температур фазовых превращений, взятые нами из [1]. Определение энтальпий фазовых переходов в твердом теле проводилось методом дифференциального термического анализа (ДТА) [2, 3], а энтальпии плавления – методами ДТА [2] и микрокалориметрии смешения [4]. Структуры полиморфных модификаций молибдата калия определены в работах [5–10]. В [9] установлено, что переход от низкотемпературной моноклинной фазы IV в высокотемпературную гексагональную фазу I проходит через две промежуточные модулированные структуры (орторомбическую (III) и гексагональную (II)).

Анализ литературных источников показал, что разброс в температурах превращения может зависеть не только от способа приготовления и хранения образцов  $K_2MoO_4$ , но и от методики экс-

перимента. Например, температура превращения  $kIV \rightarrow kIII$  в разных работах фиксировалась в областях  $562 \pm 6\text{ К}$  (среднее из двух измерений) и  $598 \pm 2\text{ К}$  (среднее из семи измерений), а в некоторых работах – даже в интервале 603–623 К. Подобный разброс наблюдается и в работах по определению структуры. Так, по данным [7] моноклинная фаза стабильна ниже  $578 \pm 10\text{ К}$ , а по данным [9] область существования моноклинной фазы простирается от 83 до 593 К при точности измерения температуры  $\pm 5\text{ К}$ . Расхождение величин энтальпий превращений  $kIV \rightarrow kIII$  и  $kIII \rightarrow kII$ , полученных в работах [2, 3] на разных установках ДТА, составляет соответственно 30 и 60%. Данных по изучению полиморфных превращений калориметрическими методами в литературе не найдено.

**Таблица 1.** Кристаллографические данные полиморфных модификаций молибдата калия и низкотемпературных модификаций молибдатов натрия и рубидия

Молибдат	Пр. гр	Параметры элементарных ячеек (Å, град)	Литература
$K_2MoO_4$ (kIV)	$C2/m$	$a = 12.345, b = 6.078, c = 7.535, \beta = 115.73$	[5, 6]
$K_2MoO_4$ (kIII)	$Ccmm$	$a = 10.933, b = 6.312, c = 7.944$	[10]
$K_2MoO_4$ (kII)	$P\bar{3}m1$	$a = 6.316, c = 7.959$	[9]
$K_2MoO_4$ (kI)	$P\bar{3}m1$	$a = 6.331, c = 8.07$	[7–9]
$K_2MoO_4$	$C2/m$	$a = 12.338(3), b = 6.080(3), c = 7.528(3), \beta = 115.68$	эта работа
$Na_2MoO_4$	$Fd\bar{3}m$	9.108	[12]
$Rb_2MoO_4$	$C2/m$	$a = 12.841, b = 6.253, c = 7.842, \beta = 115.64$	[6]

Настоящая работа продолжает исследования по изучению молибдатов щелочных металлов [11]. Она посвящена измерению низкотемпературной теплоемкости молибдата калия в области 10–330 К с целью получения надежных значений термодинамических свойств, а также определению термических параметров фазовых превращений методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез образца.** Молибдат калия получали прокаливанием стехиометрических количеств  $K_2CO_3$  (“х. ч.”) и  $MoO_3$  (“х. ч.”) при температурах 473, 773 и 973 К в течение 24 ч на каждой стадии. В отличие от молибдата натрия, который при комнатной температуре имеет кубическую структуру [12], молибдат калия, как и молибдат рубидия, имеет моноклинную структуру (табл. 1). На дифрактограмме полученного нами молибдата калия отсутствуют рефлексы, отвечающие примесным фазам.

**Область низких температур.** Для измерений теплоемкости использовали адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ “Термис” (г. Менделеево Московской обл.). Детальное описание прибора и методики измерений приведено в [13]. Температуру образца измеряли железо-родиевым термометром сопротивления ( $R \approx 100$  Ом). Чувствительность термометрической схемы составляла  $1 \times 10^{-3}$  К, абсолютная погрешность измерений температуры равнялась  $\pm 5 \times 10^{-3}$  К. Для измерения температуры использовали шкалу МТШ-90. Измерения стандартного вещества (бензойной кислоты марки К-2) показали, что погрешность измерений теплоемкости при гелиевых температурах составляет  $\pm 2\%$ , уменьшается до  $\pm 0.4\%$  при повышении температуры до 40 К и равна  $\pm 0.2\%$  в области 40–350 К.

Помимо этого для подтверждения полученных результатов проводили дополнительные измерения на адиабатическом калориметре с платиновым термометром сопротивления ТСПН-2В, прокалиброванным во Всероссийском научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ) по образцовому термометру сопротивления. Конструкция этого калориметра детально описана в [14]. Энергию, выделяемую в калориметре, как и температуру образца, измеряли по потенциометрической схеме. Точность измерения температуры  $\pm 10^{-2}$  К. Измерительная схема термометра сопротивления позволяла получать величины с точностью 0.1 мкВ (0.0005 К при 273 К, 0.001 К при 15 К). Величину падения напряжения при измерении энергии, выделяемой в нагревателе калориметра, определяли с точностью 1 мкВ.

Перед помещением в контейнер образец измельчали до размера частиц менее 1 мм для сокращения времени выравнивания температуры в калориметре во время измерений в режиме ступенчатого нагревания. После вакуумирования калориметрического контейнера его заполняли теплообменным газом (гелием) до давления  $10^4$  Па и герметизировали. Загрузку образцов молибдата калия в контейнеры проводили на воздухе. Масса навесок составила 1.1451 г (основные измерения) и 1.1457 г (проверочные серии) соответственно. Молекулярная масса  $K_2MoO_4$  принята равной  $238.1342$  г моль<sup>-1</sup> [15].

### Область высоких температур

В работе использовались установки METTLER TA4000 (точность определения температуры  $\pm 0.2$  К; порог обнаружения по мощности 160 мкВт; погрешность измерения энтальпии 2%) и SETARAM DSC 2000 К (порог обнаружения по мощности составляет 100 мкВт, по энергии 1 мДж). Как показали наши калибровки по металлическим стан-

дартам, погрешности измерения на калориметре SETARAM DSC 2000 К составляют для температурной шкалы  $\pm 2.5$  К, для энтальпии термических эффектов от 4 до 10% в зависимости от температурного интервала.

При работе на калориметре SETARAM исследуемый образец и эталон (прокаленный на воздухе порошкообразный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) помещали в открытые алундовые тигли объемом  $0.1 \text{ см}^3$ . Соответственно на калориметре METTLER использовали негерметичные алюминиевые капсулы объемом  $0.04 \text{ см}^3$ . Взвешивание образцов проводили до и после эксперимента с точностью до  $0.0001 \text{ г}$ . Для предотвращения возможных реакций образца с кислородом воздуха при высоких температурах и защиты оборудования опыты проводили в инертной динамической газовой среде. В качестве носителя использовали аргон высокой чистоты (Ar не менее 99.998%), расход которого составлял  $0.5\text{--}0.75 \text{ л/ч}$ .

Изучение термических свойств образцов мелкокристаллического порошка молибдата калия на установке METTLER проводили в интервале  $473\text{--}773 \text{ К}$  со скоростями нагревания и охлаждения  $5 \text{ К мин}^{-1}$  и на установке SETARAM – в интервале  $473\text{--}1373 \text{ К}$  со скоростями нагревания  $5$  и  $10 \text{ К мин}^{-1}$  и последующего охлаждения со скоростью  $10 \text{ К мин}^{-1}$  до  $523$  и  $293 \text{ К}$  соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по теплоемкости  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  приведены в табл. 2. Результаты дополнительных измерений (табл. 2, серии 5 и 6) удовлетворительно совпали с основными измерениями (табл. 2, серии 1–4). Полученные экспериментальные зависимости теплоемкости от температуры сглажены уравнением

$$C_p^{\circ}(T) = a_0 T (C_V)^2 + n \left[ \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 a_j D_j (\theta_j/T) + a_4 E(\theta_E/T) + a_5 K(\theta_L/T, \theta_U/T) \right], \quad (1)$$

где  $n$  – число атомов в молекуле вещества ( $n = 7$  для  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ );  $D$  и  $E$  – дебаевская и эйнштейновская функции,  $K$  –  $K$ -функция Киффер [16];  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_E, \theta_L$  и  $\theta_U$  – характеристические температуры, равные  $157, 309, 1546, 605, 230$  и  $469 \text{ К}$ ;  $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4$  и  $a_5$  – линейные коэффициенты, равные  $1.1043 \times 10^{-7} \text{ Дж моль}^{-1}$ ,  $0.8757, 0.8429, 0.7143, 0.1071$  и  $0.1143$  соответственно.

Величины параметров  $a_0, \dots, a_5, \theta_1, \dots, \theta_U$  определяли нелинейным методом наименьших квадратов. Методика расчета подробно изложена в [17].

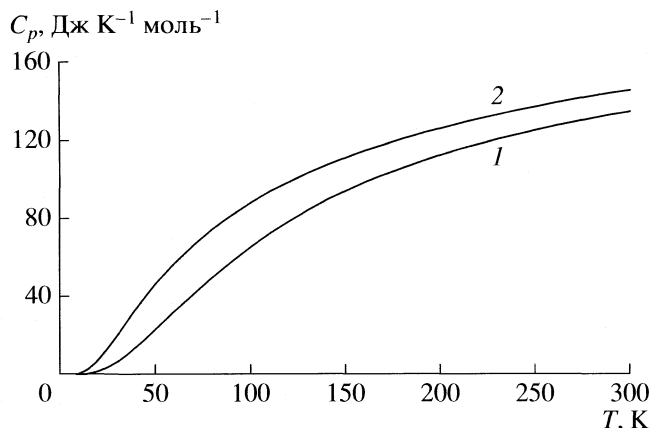


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкостей  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (1) и  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  (2).

Уравнение (1) использовали для расчета теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и изменения энтальпии молибдата калия в интервале  $0\text{--}330 \text{ К}$  (табл. 3):

$$C_p^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 143.1 \pm 0.2 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1},$$

$$S^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 199.3 \pm 0.4 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1},$$

$$H^{\circ}(298.15 \text{ К}) - H^{\circ}(0) = 28.41 \pm 0.03 \text{ кДж моль}^{-1},$$

$$\Phi^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 104.0 \pm 0.4 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}.$$

Приведенные погрешности оценены по методике, описанной в [18].

С помощью уравнения (1) зависимости  $C_p^{\circ}(T)$  экстраполировали до температуры первого превращения ( $600 \text{ К}$ ). Значения теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , рассчитанные на основании этой экстраполяции, приведены в табл. 4. Существенное различие в величинах теплоемкости молибдатов натрия [11] и калия (рис. 1) связано, по-видимому, с различием в их структурах, а также с различием в массах атомов щелочных металлов.

На основании полученного нами значения  $S^{\circ}(\text{K}_2\text{MoO}_4, \text{к}, 298.15 \text{ К})$  рассчитана величина стандартной энергии Гиббса образования молибдата калия из элементов. В расчетах мы использовали среднюю величину (по данным [19, 20]) энтальпии образования  $\Delta_f H^{\circ}(\text{K}_2\text{MoO}_4, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ , равную  $-1498.46 \pm 1.00 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Необходимые для расчета величины энтропии ( $\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ ) элементов взяты нами из справочника [21]:  $S^{\circ}(\text{К}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 64.68 \pm 0.20$ ,  $S^{\circ}(\text{Мо}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 28.57 \pm 0.20$ ,  $S^{\circ}(\text{O}_2, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = 205.035 \pm 0.020$ . В результате для стандартной энтропии Гиббса образования из элементов получено значение  $\Delta_f G^{\circ}(\text{K}_2\text{MoO}_4, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1388.52 \pm 1.80 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

На всех кривых нагревания образцов  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  массами не более  $0.030 \text{ г}$  наблюдаются эндотермические эффекты и соответственно на кривых

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости  $K_2MoO_4$ , Дж  $K^{-1}$  моль $^{-1}$ 

$T, K$	$C_p$	$T, K$	$C_p$	$T, K$	$C_p$	$T, K$	$C_p$
1 серия		172.42	117.1	23.85	13.15	204.50	125.7
78.83	73.28	174.89	117.8	25.34	14.94	210.28	127.0
81.32	75.66	177.36	118.5	26.86	16.77	216.06	128.1
83.37	76.83	179.82	119.2	28.39	18.72	221.83	129.4
85.43	78.02	182.29	119.8	29.93	20.67	227.59	130.7
87.48	80.21	184.75	120.5	31.49	22.80	233.34	131.7
89.53	81.76	187.21	121.2	33.05	24.87	239.07	132.8
91.59	82.95	189.67	121.8	34.62	26.67	244.80	133.9
93.65	84.15	192.13	122.4	36.20	28.86	250.52	135.0
95.72	85.32	194.59	123.1	37.78	31.10	256.21	136.0
97.78	86.50	197.05	123.7	39.38	33.14	261.90	137.1
99.84	87.63	199.51	124.3	40.97	35.16	267.56	138.2
102.52	88.94	202.38	125.0	42.58	37.16	273.08	139.0
105.80	90.84	205.65	125.7	44.20	39.18	278.69	140.0
109.09	92.60	208.92	126.2	45.84	41.24	284.28	141.1
112.38	94.28	212.19	126.9	47.46	43.36	289.85	141.9
115.68	95.81	215.40	127.5	49.09	45.35	295.44	142.9
118.99	97.42	3 серия		50.72	47.29	300.99	143.8
122.29	98.95	8.97	.0924	52.34	49.31	307.27	144.7
125.59	100.4	9.38	.2568	53.98	51.10	313.54	145.3
2 серия		9.80	.4331	55.62	52.84	318.56	146.0
132.27	103.2	10.31	.8805	57.26	54.53	323.54	146.6
135.34	104.3	10.94	1.290	58.91	56.17	328.45	147.2
137.82	105.2	11.59	1.824	60.55	57.87	333.32	147.7
140.29	106.2	12.28	2.306	62.21	59.39	338.14	148.1
142.76	107.2	12.97	2.728	63.86	60.97	342.90	148.2
145.24	108.1	13.68	3.127	65.52	62.45	5 серия	
147.71	109.0	14.40	3.601	67.18	63.90	245.21	135.4
150.18	110.0	15.13	4.179	68.84	65.30	249.24	136.2
152.65	110.7	15.88	4.777	70.51	66.68	253.29	134.8
155.12	111.6	16.63	5.444	72.60	68.33	257.31	136.6
157.60	112.3	17.38	6.162	75.08	70.44	6 серия	
160.07	113.4	18.15	6.875	4 серия		99.83	86.47
162.54	114.1	18.91	7.665	174.38	118.0	102.61	87.67
165.01	114.9	19.69	8.485	182.33	120.3	106.02	89.81
167.48	115.6	20.91	9.812	190.13	122.4	109.60	92.30
169.95	116.4	22.36	11.47	197.80	124.3	112.96	94.45
						116.16	95.26

охлаждения – экзотермические эффекты, связанные с обратимыми фазовыми превращениями, известными из литературы (табл. 5). Величины наблюдавшихся термических эффектов определяли с помощью штатных программ графическим интегрированием пиков на кривых ДСК. Ошибки интегрирования в зависимости от вида и величины пика составляли от 0.2 до 6%. Температуры эффектов находили по пересечению касательной к переднему фронту пика с базовой линией кривой ДСК ( $T_c$ ) и по температуре максимума пика ( $T_p$ ). В нашей работе, как это обычно принято, температуре превращения  $T_{tr}$  соответствует температура  $T_c$ .

Результаты измерения энтальпий превращений молибдата калия методом ДСК представлены в табл. 6 и на рис. 2 (для удобства расчетов все величины в табл. 5 и 6 даны с лишними значащими цифрами). Следует отметить, что наши данные для превращений  $kIV \rightarrow kIII$  и  $kIII \rightarrow kII$  плохо согласуются с результатами [3], полученными при нагревании в герметичном контейнере в воздушной среде порошкообразного образца молибдата калия со скоростью 0.5 К мин<sup>-1</sup>. При сравнении наших и данных [2] необходимо учитывать, что в [2] погрешность измерений тепловых эффектов составляет не менее 6%. Как видно из табл. 6, обычно величины энтальпий обратных превращений ( $-\Delta_r H(\text{экзо})$ ) больше, чем  $\Delta_r H(\text{эндо})$ . Такой же факт был отмечен и в работе [3] для превращения при 730 К.

*Превращение  $kIV(\text{монокл.}) \rightarrow kIII(\text{ромб.})$*

Энтальпия превращения  $\Delta_r H(\text{эндо})$ , полученная с помощью калориметра METTLER, выше данных [3] на 7.5%. Энтальпии  $\Delta_r H(\text{эндо})$ , полученные с помощью калориметра SETARAM для скоростей нагревания 5 и 10 К мин<sup>-1</sup>, совпадают (средняя величина из двух измерений  $12.55 \pm 0.34$  кДж моль<sup>-1</sup>), однако они выше данных [2] на 10%. За энтальпию  $\Delta_r H(kIV \rightarrow kIII)$  приняли среднюю величину из трех измерений, равную  $11.34 \pm 1.62$  кДж моль<sup>-1</sup>. За температуру превращения принята средняя из двух измерений при скорости нагревания 5 К мин<sup>-1</sup>, равная  $596 \pm 1$  К.

На кривых охлаждения, записанных сразу после нагревания образцов выше температуры плавления, обратный переход  $kIII \rightarrow kIV$  не фиксируется. Это обстоятельство, связанное со значительным гистерезисом перехода в моноклинную фазу, подробно обсуждается в литературе (см., например, [3, 9]). Как и в работе [3], на кривой охлаждения, записанной на калориметре METTLER, почти в том же температурном интервале 434–380 К, наблюдается “пилообразный” пик, скорее всего связанный с началом перехода  $kIII \rightarrow kIV$ .

**Таблица 3.** Сглаженные термодинамические функции  $K_2MoO_4$  в области 0–330 К ( $\Delta_r H^\circ$  – в Дж моль<sup>-1</sup>, остальные функции – в Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>)

$T, K$	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$
9	.847	.283	1.925	.0693
10	1.156	.3881	2.927	.0954
12	1.993	.6688	6.040	.1654
14	3.140	1.058	11.13	.2631
16	4.612	1.570	18.85	.3925
18	6.389	2.213	29.81	.5573
20	8.434	2.990	44.61	.7601
25	14.39	5.494	101.3	1.443
30	20.96	8.693	189.5	2.375
35	27.64	12.43	311.0	3.539
40	34.17	16.54	465.7	4.903
45	40.42	20.93	652.3	6.438
50	46.34	25.50	869.4	8.115
60	57.08	34.92	1388	11.79
70	66.42	44.44	2006	15.78
80	74.49	53.85	2712	19.95
90	81.52	63.04	3493	24.23
100	87.68	71.95	4339	28.56
110	93.13	80.57	5244	32.90
120	97.99	88.89	6200	37.22
130	102.4	96.90	7202	41.50
140	106.3	104.6	8246	45.74
150	109.9	112.1	9327	49.92
160	113.3	119.3	10440	54.03
170	116.3	126.3	11590	58.07
180	119.2	133.0	12770	62.05
190	121.9	139.5	13980	65.96
200	124.4	145.8	15210	69.80
210	126.8	151.9	16460	73.56
220	129.0	157.9	17740	77.26
230	131.1	163.7	19040	80.89
240	133.1	169.3	20360	84.46
250	135.0	174.8	21700	87.96
260	136.9	180.1	23060	91.40
270	138.6	185.3	24440	94.78
280	140.3	190.4	25840	98.11
290	141.8	195.3	27250	101.4
298.15	143.1	199.3	28410	104.0
300	143.3	200.2	28670	104.6
310	144.8	204.9	30110	107.7
320	146.2	209.5	31570	110.9
330	147.5	214.0	33040	113.9

**Таблица 4.** Расчетные значения термодинамических функций  $K_2MoO_4$  в области 340–600 К ( $\Delta H^\circ$  – в Дж моль<sup>-1</sup>, остальные функции – в Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>)

$T, K$	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$
340	148.74	218.45	34517.6	116.93
360	151.10	227.02	37516.4	122.81
380	153.26	235.25	40560.3	128.51
400	155.23	243.16	43645.6	134.05
420	157.04	250.78	46768.6	139.43
440	158.70	258.12	49926.3	144.65
460	160.23	265.21	53115.7	149.74
480	161.63	272.06	56334.5	154.70
500	162.93	278.69	59580.3	159.53
520	164.13	285.10	62851.0	164.23
540	165.24	291.31	66144.8	168.82
560	166.26	297.34	69459.9	173.30
580	167.21	303.19	72794.6	177.68
600	168.10	308.88	76147.8	181.97

**Таблица 5.** Литературные данные по энтальпиям превращений  $K_2MoO_4$  (кДж моль<sup>-1</sup>)

Превращение	$T_{tr}, K$	$\Delta H$	Ссылка
kIV(монокл.) $\rightarrow$ $\rightarrow$ kIII(ромб.)	589 $\pm$ 10	9.79 $\pm$ 1.25	[1]
	569 $\pm$ 2	11.34	[2]
	556	8.27 $\pm$ 0.10	[3]
kIII(ромб.) $\rightarrow$ $\rightarrow$ kII(гекс.)	723 $\pm$ 5	0.84 $\pm$ 0.21	[1]
	725 $\pm$ 2	1.13	[2]
	730	0.64 $\pm$ 0.03	[3]
kII(гекс.) $\rightarrow$ kI(гекс.)	749 $\pm$ 10	–	[1]
kI(гекс.) $\rightarrow$ ж	1199 $\pm$ 1	38.70 $\pm$ 2.09	[1]
	1199 $\pm$ 2	38.70	[2]
	1201 $\pm$ 2	34.70 $\pm$ 0.7	[4]

Примечание. В справочнике [1] энтальпии превращений приведены с учетом значений из работ [2, 3].

#### Превращение kIII(ромб.) $\rightarrow$ kII(гекс.)

Как указано выше, структура фазы III является орторомбической модулированной [9, 10], а структура фазы II – гексагональной модулированной [9]. Наши данные ДСК, полученные для разных навесок образца и разных скоростей нагревания, хорошо согласуются между собой. Энтальпия  $\Delta_{tr}H(kIII \rightarrow kII) = 1.04 \pm 0.06$  кДж моль<sup>-1</sup> (средняя величина из трех измерений). Соответственно энтальпия  $-\Delta_{tr}H(kII \rightarrow kIII) = 1.70 \pm 0.03$  кДж моль<sup>-1</sup> (средняя величина из двух измерений). Интересно, что как значения  $T_e$ (экзо), так и  $T_p$ (экзо) для разных образцов совпадают. Поскольку температуры  $T_e$ (эндо) и  $T_e$ (экзо) практически согласуются, можно сделать вывод, что это превращение не сопровождается гистерезисом.

#### Превращение kII(гекс.) $\rightarrow$ kI(гекс.)

Превращение kII  $\rightarrow$  kI наблюдалось только при записи кривой нагревания на калориметре METTLER и имело исчезающе малую величину  $\Delta_{tr}H$ . Это обстоятельство, отмечавшееся и ранее, можно объяснить тем, что переход из гексагональной модулированной фазы kII в гексагональную фазу kI происходит с незначительным монотонным увеличением параметров ячейки с небольшим их скачком при 753 К, т.е. без смены структурного типа решетки (как это видно из [9]).

#### Фазовый переход kI(гекс.) $\rightarrow$ ж

Величина  $T_e(kI \rightarrow ж)$  равна  $1203.6 \pm 0.6$  К, что на ~5 К выше литературных значений (табл. 5). Энтальпия плавления  $\Delta_m H = 40.14 \pm 1.25$  кДж моль<sup>-1</sup> больше по сравнению с [2] на 4%, а по сравнению с данными микрокалориметрии смешения [4] – на 16%. Энтальпия кристаллизации, равная  $42.59 \pm 1.54$  кДж моль<sup>-1</sup>, больше энтальпии плавления в среднем на 5%.

Таким образом, энтальпии (кДж моль<sup>-1</sup>) фазовых превращений, полученные в основном с помощью высокотемпературного инерционного калориметра DSC 2000 К, равны:

$$\Delta_{tr}H(kIV \rightarrow kIII) = 11.34 \pm 1.62 (T_{tr} = 596 \pm 1 \text{ К}),$$

$$\Delta_{tr}H(kIII \rightarrow kII) = 1.04 \pm 0.06 (T_{tr} = 726 \pm 2 \text{ К}),$$

$$\Delta_{tr}H(kII \rightarrow kI) = 0.024 (T_{tr} = 753 \text{ К}),$$

$$\Delta_m H(kI \rightarrow ж) = 40.14 \pm 1.25 (T_m = 1204 \pm 1 \text{ К}).$$

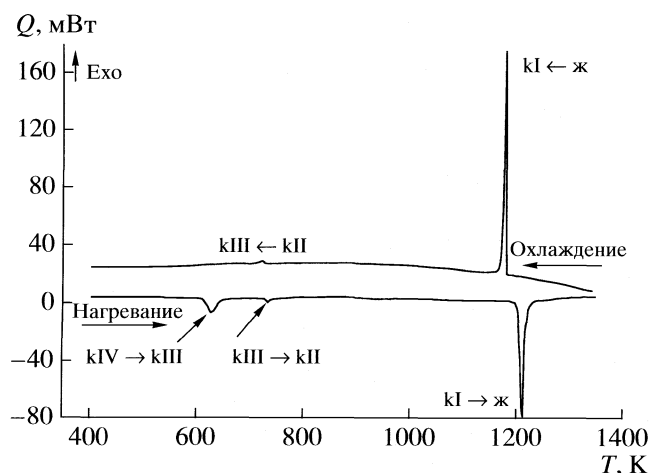
Таким образом, на основании детального изучения теплоемкости молибдата калия получены температурные зависимости термодинамических функций в области низких температур. По результатам экспериментов уточнены значения  $S^\circ(298.15 \text{ К})$  и  $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ К})$  молибдата калия. Методом дифференциальной сканирующей кало-

**Таблица 6.** Термические эффекты на кривых ДСК для молибдата калия ( $\text{кДж моль}^{-1}$ )

$\nu$	Преобразование	$T_e$ , К	$T_p$ , К	$\Delta H$
нагревание (эндозффекты)				
5*	kIV $\rightarrow$ kIII	594.9	606.5	8.91
5		596.4	611.6	$12.53 \pm 0.17$
10		610.3	627.2	$12.57 \pm 0.15$
5*	kIII $\rightarrow$ kII	726.5	729.2	1.02
5		728.0	732.3	$1.10 \pm 0.01$
10		724.5	733.2	$1.01 \pm 0.02$
5*	kII $\rightarrow$ kI	752.8	755.6	0.024
5	kI $\rightarrow$ ж	1204.2	1209.3	$41.28 \pm 0.04$
10		1203.0	1211.7	$39.01 \pm 0.07$
охлаждение (экзоэффекты)				
5	kII $\rightarrow$ kIII	725.9	721.2	$-1.69 \pm 0.01$
10		726.2	721.7	$-1.71 \pm 0.01$
5	ж $\rightarrow$ kI	1197.2	1191.9	$-43.24 \pm 0.17$
10		1181.5	1178.9	$-41.93 \pm 0.71$

\* Данные получены на установке METTLER TA4000, остальные – на установке SETARAM DSC 2000 K;  $\nu$  – скорость сканирования, К/мин.

риметрии определены параметры фазовых превращений молибдата калия. Показано, что данные ДСК хорошо воспроизводятся как по температурам, так и по энтальпиям термических эффектов.



**Рис. 2.** Цикл нагревание–охлаждение для молибдата калия, записанный со скоростью  $10 \text{ К мин}^{-1}$ ,  $Q$  – тепловой поток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термические константы веществ. Вып. X. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во ВИНТИ, 1981–1982.
2. Riccardi R., Sinistri C. // Ric. Sci. Rend. Sez. A. 1965. V. 8. № 5. P. 1026.
3. Isozaki H., Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. № 10. P. 2307.
4. Julsrud S., Kleppa O.J. // Acta Chem. Scand. 1981. V. A35. № 9. P. 669.
5. Gatehouse B.M., Leverett P. // J. Chem. Soc. A. 1969. № 5. P. 849.
6. Kools F.X.N.M., Koster A.S., Rieck G.D. // Acta Cryst. 1974. V. B26. P. 1974.
7. van den Akker A.W.M., Koster A.S., Rieck G.D. // J. Appl. Cryst. 1970. V. 3. № 5. P. 389.
8. Kessler H., Hatterer A., Ringenbach C. // Comp. Rend. Acad. Sc. Paris. Serie C. 1970. T. 270. P. 815.
9. Warczewski J. // Phase Transitions. 1979. V. 1. № 2. P. 131.
10. van den Berg A.J., Overeijnder H., Tuinstra F. // Acta Cryst. 1983. V. C39. P. 678.
11. Gavrichev K.S., Smirnova N.N., Ryumin M.A. et al. // Thermochim. Acta. 2007. V. 463. P. 41.
12. Natl. Bur. Stand. (U.S) Monogr. 25, 1, 46(1962) (Powder Diffraction File Card 12-0773, LCPDS, International Center of Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, PA 19081).
13. Мальшиев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шубакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
14. Горбунов В.Е., Гуревич В.М., Гавричев К.С. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 235.
15. <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions/>
16. Kieffer S.W. // Rev. Geophysics and Space Physics. 1979. V. 17. № 1. P. 35.
17. Gurevich V.M., Gavrichev K.S., Gorbunov V.E. et al. // Thermochim. Acta. 2004. V. 412. P. 85.
18. Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др. // Геохимия. 2001. № 7. С. 744.
19. Nelson T., Moss C., Hepler L.G. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 376.
20. Прошина О.П., Лазарев В.М., Супоницкий Ю.Л. и др. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1568.
21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1; 1982. Т. 4.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.8:532.14

**СТАНДАРТНЫЕ ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ИОНОВ  
В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298.15 К**

© 2009 г. А. Н. Новиков

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

E-mail: uroboros@newmsk.tula.net

Поступила в редакцию 25.01.2008 г.

Приведены значения стандартных парциальных мольных объемов электролитов и ионов в N-метилпирролидоне (МП) при 298.15 К. Рассмотрены отдельные составляющие ионных объемов в растворах МП при бесконечном разбавлении  $\bar{V}_i^0$ . Проведен анализ влияния различных объемных эффектов на взаимодействие ион–растворитель.

В термодинамике растворов важную роль играют величины стандартных парциальных мольных объемов  $\bar{V}_2^0 = \Phi_V^0$ , отвечающие состоянию бесконечного разбавления. К настоящему времени эти величины определены при стандартной температуре для многих электролитов как в воде [1–4], так и в неводных растворителях [5–8]. Более ценную информацию о характере взаимодействий ион–растворитель и растворитель–растворитель дают значения стандартных парциальных мольных объемов индивидуальных ионов  $\bar{V}_i^0$ , поэтому величины  $\bar{V}_2^0$  разделяют на ионные составляющие. В наиболее полных современных базах данных стандартных парциальных мольных объемов в неводных растворителях [6–8] величины  $\bar{V}_2^0$  и  $\bar{V}_i^0$  электролитов и ионов в апротонном диполярном растворителе N-метилпирролидоне (МП) отсутствуют. Полученные нами [9–14] значения  $\bar{V}_2^0$  и  $\bar{V}_i^0$  в МП составляют определенную базу данных, поэтому представляется интересным провести анализ влияния различных параметров на эти величины.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Экспериментальные данные по плотности растворов электролитов в МП при 298.15 К, описание денсиметрических установок, методик проведения эксперимента, очистки и анализа реактивов опубликованы ранее [9–14]. На основании полученных данных был проведен расчет кажущихся мольных объемов  $\Phi_V$  и экстраполяцией концентрационных зависимостей  $\Phi_V$  к состоянию бесконечного разбавления определены стандарт-

ные парциальные мольные объемы  $\bar{V}_2^0 = \Phi_V^0$  исследованных электролитов в МП, значения которых приведены в табл. 1.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

В основе большинства современных методов разделения полученных экспериментально стандартных значений свойств электролитов на ионные составляющие, лежат различные нетермодинамические допущения [4, 6, 15–20]. Для определения значений  $\bar{V}_i^0$  в МП использован метод, предложенный нами ранее [21] и опирающийся на соотношение:

$$\bar{V}_{2(i)}^0(\text{МП}) = 0.784 \bar{V}_{2(i)}^0(\text{H}_2\text{O}), \quad (1)$$

**Таблица 1.** Стандартные парциальные мольные объемы электролитов  $\bar{V}_2^0$  в МП при 298.15 К

Электролит	$\bar{V}_2^0$ , см <sup>3</sup> /моль	Электролит	$\bar{V}_2^0$ , см <sup>3</sup> /моль
LiCl	13.3	NH <sub>4</sub> Br	32.9
LiBr	18.7	NH <sub>4</sub> I	42.3
LiI	27.8	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	37.5
NaI	27.4	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI	306.7
KI	35.4	BaI <sub>2</sub>	56.9
RbI	39.3	CdI <sub>2</sub>	69.3
CsI	45.5	HgI <sub>2</sub>	84.3
NaClO <sub>4</sub>	37.9	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	43.0



где  $\overline{V}_{2(i)}^0$  – стандартные парциальные молярные объемы электролитов и отдельных ионов в МП и в воде.

Уравнение (1) представляет собой метод сравнительного расчета физико-химических свойств [22] и позволяет распространить систему стандартных значений объемов ионов в водном растворе [20], в основе которой лежит равенство  $\overline{V}_{Rb^+}^0 = \overline{V}_{Br^-}^0$ , на растворы в МП. Вместе с тем нами установлены [11, 13] отклонения от зависимости (1), связанные с особенностями сольватации катиона  $Li^+$  в МП.

Результаты расчета  $\overline{V}_i^0$  в МП на основании уравнения (1) и условия аддитивности парциальных молярных объемов приведены в табл. 2.

В термодинамике растворов процесс сольватации рассматривается как переход иона из стандартного газообразного состояния в стандартное состояние раствора. При этом взаимодействие иона с растворителем включает несколько эффектов: электрическую поляризацию растворителя, образование в среде растворителя полости определенного размера для размещения иона, изменение структуры растворителя, универсальное и специфическое взаимодействие ионов с молекулами растворителя [8, 23–25]. Каждый из этих эффектов сопровождается изменением термодинамических свойств. Стандартный парциальный молярный объем иона также отражает все вышесказанные эффекты и для растворов в неводных растворителях обычно представляется как сумма следующих вкладов [8]:

$$\overline{V}_i^0 = V_{вн} + V_{эл} + V_{сп.вз} + V_{стр}. \quad (2)$$

Аналогичное разложение  $\overline{V}_i^0$  на составляющие для водных растворов дано в [2].

Так как ион имеет определенные размеры он обладает некоторым внутренним (собственным) объемом ( $V_{вн}$ ). Такого же размера полость должна быть создана в растворителе для размещения в ней иона. Значения  $V_{вн}$  рассчитывают как объем, занимаемый одним моль ионов в бесконечно разбавленном растворе, используя выражение:

$$V_{вн} = (4/3)\pi N_A r_i^3, \quad (3)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $r_i$  – для неорганических ионов радиус иона в растворе [26], для иона тетрабутиламмония – радиус Ван-дер-Ваальса [27]. Результаты расчета  $V_{вн}$  представлены в табл. 2.

Растворитель в сольватной оболочке находится под действием сильного электростатического поля иона, приводящего к значительному сжатию

**Таблица 2.** Стандартные парциальные молярные объемы ионов  $\overline{V}_i^0$  в МП при 298.15 К и собственные объемы ионов  $V_{вн}$  (см<sup>3</sup>/моль)

Ион	$\overline{V}_i^0$	$V_{вн}$	Ион	$\overline{V}_i^0$	$V_{вн}$
Li <sup>+</sup>	–9.8	2.6	Ba <sup>2+</sup>	8.5	11.5
Na <sup>+</sup>	3.2	4.5	Cd <sup>2+</sup>	20.9	5.0
K <sup>+</sup>	11.2	9.6	Hg <sup>2+</sup>	35.9	6.2
Rb <sup>+</sup>	15.1	12.8	Cl <sup>–</sup>	11.4	9.9
Cs <sup>+</sup>	21.3	16.8	Br <sup>–</sup>	14.3	13.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	18.4	11.5	I <sup>–</sup>	24.2	19.3
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	282.5	177.7	NO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	18.2	11.5
Ca <sup>2+</sup>	6.6	5.4	ClO <sub>4</sub> <sup>–</sup>	34.7	24.4

и уменьшению объема растворителя в ближайшем окружении ионов по сравнению с остальным объемом. Этот эффект носит название электрострикции ( $V_{эл} < 0$ ) и зависит от заряда и размера иона, а также от сжимаемости и диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon$ ) [2, 8, 28]. Ввиду отсутствия данных о  $\epsilon$  и плотности растворителя вблизи иона, которые существенно отличаются от значений для чистого растворителя, строгих теоретических методов расчета  $V_{эл}$  в настоящее время нет.

Для оценки  $V_{эл}$  в неводных растворителях Маркусом и Хефтером [28] предложен метод, основанный на уравнениях электродинамики сплошных сред с учетом зависимости  $\epsilon$  растворителя в ближайшем окружении иона от силы его электростатического поля. Расчет  $V_{эл}$  и определение  $\overline{V}_i^0$  неорганических ионов на основании суммы  $V_{вн}$  и  $V_{эл}$  показывает хорошую согласованность с экспериментальными значениями  $\overline{V}_i^0$  [29].

Среднее уменьшение объема растворителей при электрострикции, которое не зависит от природы иона рассчитано в [30]. Для МП эта величина, характеризующая способность растворителя к сжатию в электростатическом поле иона, больше, чем для других апротонных диполярных растворителей. Так как в одном растворителе величина  $V_{эл}$  зависит от заряда и радиуса иона, данный вклад будет иметь определяющее значение для небольших и многозарядных ионов. Для ионов тетраалкиламмония этот вклад незначителен, вследствие больших размеров ионов и сильного экранирования положительного заряда, локализованного на атоме азота, ацильными группами.

Специфические взаимодействия ионов с молекулами растворителя проявляются в объемном эффекте ( $V_{сп.вз}$ ) [8]. Этот вклад имеет значение для катионов, способных к донорно-акцепторно-

му взаимодействию с растворителями, обладающими значительной электронодонорной способностью и анионов образующих водородные связи с молекулами протонных растворителей. Для МП, как апротонного растворителя, с высокой электронодонорной способностью (донорное число  $DN = 27.3$  [31]) этот эффект должен проявляться у катионов кадмия и ртути.

Вклад, обусловленный изменением объема растворителя в связи со структурными перестройками в растворе ( $V_{стр}$ ) может быть разделен на две составляющие: одна из которых отрицательная, обусловленная как возможностью размещения иона в пустотах структуры растворителя (так называемый “фактор упаковки”), так и попаданием молекул растворителя в свободное пространство внутри ионов тетраалкиламмония [6], другая положительная, связанная с разрушением первичной структуры растворителя и ее локальной перестройкой вблизи иона. Для небольших неорганических ионов маловероятны значительные эффекты структурообразования в неводных растворах [6, 8]. Подтверждением этого возможно является тот факт, что сумма двух первых вкладов уравнения (2) адекватно описывает величины  $\bar{V}_i^0$  в неводных [29] и смешанных растворителях [32, 33]. Вместе с тем для крупных ионов тетраалкиламмония необходим учет структурных изменений в растворе, причем величина  $V_{стр}$  пропорциональна площади поверхности иона [6, 8].

На основании изложенного анализ данных табл. 2 позволяет сделать некоторые выводы о влиянии различных эффектов на величины ионных объемов в МП. Сравнение близких по размерам ионов  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ ,  $Rb^+$  и  $Ba^{2+}$ , позволяющее исключить влияние  $V_{вн}$ , показывает, что увеличение заряда иона не так сильно сказывается на значениях  $\bar{V}_i^0$ , как это имеет место в водных растворах [2], причем с ростом радиуса иона это влияние ослабевает. Возможно это свидетельствует о том, что в растворах МП область заметного диэлектрического насыщения даже для двухзарядных ионов ограничивается первой сольватной оболочкой. Причиной этого могут быть большие размеры молекулы МП, по сравнению с водой (радиусы молекул для  $H_2O$  и МП:  $r_{H_2O} = 0.138$  нм,  $r_{МП} = 0.280$  нм). Вместе с тем, на наш взгляд кажется несколько заниженным среднее значение электрострикционного вклада, вычисленное на основании данных о свойствах МП ( $V_{эл} = -21.4$  см<sup>3</sup>/моль) [30].

Представляет интерес сопоставление свойств ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  имеющих близкие электростатические характеристики, но сильно отличающихся по своей природе. Для ионов кад-

мия и ртути характерно комплексообразование, а для ионов кальция и бария – нет, поэтому взаимодействие  $Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  с молекулами МП приводит к образованию связей со значительной долей ковалентности, а  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  – связей преимущественно электростатических. Учитывая одинаковый заряд и почти равные размеры ионов  $Ca^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ , а значит близкие значения вкладов  $V_{вн}$  и  $V_{эл}$ , представляется интересным оценить величину вклада  $V_{сп.вз}$  для иона кадмия. Разность значений  $\bar{V}_i^0$  для данных ионов составляет  $\sim 15$  см<sup>3</sup>/моль. Величина  $V_{сп.вз}$  для иона ртути, по-видимому еще больше из-за преимущественно ковалентного характера связей в сольватокмлексе и его большей устойчивости.

Как отмечалось выше, для ионов тетраалкиламмония значениями вкладов  $V_{эл}$  и  $V_{сп.вз}$  можно пренебречь, тогда уравнение (2) принимает вид

$$\bar{V}_i^0 = V_{вн} + V_{стр}, \quad (4)$$

что позволяет рассчитать структурный вклад для иона  $(C_4H_9)_4N^+$  в МП  $V_{стр} = 104.8$  см<sup>3</sup>/моль, а также определить инкремент метиленовой группы ( $-CH_2-$ ) в величину структурного вклада ионов тетраалкиламмония в МП  $V_{стр}(-CH_2-) = 6.6$  см<sup>3</sup>/моль. Полученное значение согласуется со средней величиной  $V_{стр}(-CH_2-) = 7.0 \pm 0.4$  см<sup>3</sup>/моль для 18 неводных растворителей [8], что подтверждает гипотезу автора [8] о существовании вокруг ионов тетраалкиламмония пространства недоступного для проникновения молекул растворителя, независимо от их размеров.

Ранее [34, 35] на основании исследования различных гомологических рядов неэлектролитов в МП нами были определены значения объемных инкрементов различных групп в величину  $\bar{V}_2^0$ . Для метиленовой группы это значение составляет  $\bar{V}_{(-CH_2-)}^0 = 16.7$  см<sup>3</sup>/моль. Учитывая существенные различия в электростатических характеристиках ионов  $NH_4^+$  и  $(C_4H_9)_4N^+$ , вычисление стандартного парциального мольного объема катиона тетрабутиламмония аддитивно-групповым методом

$$\bar{V}_{(C_4H_9)_4N^+}^0 = \bar{V}_{NH_4^+}^0 + 16\bar{V}_{(-CH_2-)}^0 = 285.6 \text{ см}^3/\text{моль} \quad (5)$$

приводит к удивительно хорошей согласованности результата расчета с экспериментальным значением (табл. 2). Вероятной причиной этого может быть значительная компенсация электрострикционного эффекта иона аммония эффектом противоположного знака. Это может быть образование водородных связей между ионом  $NH_4^+$  и молекулами растворителя, т.к. наличие двух про-

тоноакцепторных центров молекулы МП обуславливает возможность такого специфического взаимодействия. Особое поведение катиона аммония в ДМФА также объясняется наличием водородных связей [36].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Millero F.* // J. Chem. Rev. 1971. V. 71. P. 147.
2. *Василёв В.А.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 796.
3. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 713.
4. *Латышева В.А.* Водно-солевые растворы. Системный подход. СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1998. 344 с.
5. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. 304 с.
6. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация / Под ред. Г.А. Крестова, Н.П. Новоселова, И.С. Перельгина и др. М.: Наука, 1987. 320 с.
7. *Marcus Y.* Ion Solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. 306 p.
8. *Marcus Y., Hefter G.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3405.
9. *Василёв В.А., Новиков А.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
10. *Новиков А.Н., Василёв В.А.* // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 598.
11. *Новиков А.Н., Василёв В.А.* // Там же. 2007. Т. 81. № 11. С. 1947.
12. *Новиков А.Н., Василёв В.А.* // Там же. 2008. Т. 82. В печати.
13. *Новиков А.Н.* // Изв. ТулГУ. Сер. Химия. 2005. Вып. 5. С. 30.
14. *Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А.* // Там же. 2006. Вып. 6. С. 26.
15. *Mukerjee P.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 5. P. 740.
16. *Conway B.E., Verral R.E., Desnoyers J.E.* // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 2738.
17. *Alexander R., Parker A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5539.
18. *Dack M.R., Bird K.J., Parker A.J.* // Aust. J. Chem. 1975. V. 28. P. 955.
19. *Krumgalz B.S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1. 1980. V. 76. P. 1887.
20. *Василёв В.А.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 952.
21. *Василёв В.А., Новиков А.Н.* // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1391.
22. *Каранетьяниц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
23. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
24. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. 247 с.
25. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
26. *Василёв В.А., Новиков А.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1394.
27. *King E.J.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 4590.
28. *Marcus Y., Hefter G.* // J. Solut. Chem. 1999. V. 28. P. 575.
29. *Marcus Y.* // J. Mol. Liquids. 2005. V. 118. P. 3.
30. *Marcus Y.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 18 541.
31. *Gutmann V.* // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 15. № 2. P. 207.
32. *Marcus Y.* // J. Solut. Chem. 2004. V. 33. № 5. P. 549.
33. *Marcus Y.* // Ibid. 2005. V. 34. № 3. P. 317.
34. *Новиков А.Н., Бувев А.В., Василёв В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 7. С. 119.
35. *Новиков А.Н., Василёв В.А.* // Там же. 1998. Т. 41. Вып. 5. С. 25.
36. *Лебедева Е.Ю.* Термодинамика ионной сольватации в разбавленных и концентрированных растворах 1–1 электролитов в диметилформамиде: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Институт химии растворов РАН, 1998. 15 с.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.32

### ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ТРИОДИДА ПРАЗЕОДИМА

© 2009 г. В. Б. Моталов\*, Л. С. Кудин\*, Т. Маркус\*\*

\*Ивановский государственный химико-технологический университет

\*\*Исследовательский центр, г. Юлих, Германия

E-mail: kudin@isuct.ru

Поступила в редакцию 28.01.2008 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен процесс испарения триодида празеодима. В интервале температур 842–1048 К в насыщенном паре зарегистрированы мономерные ( $\text{PrI}_3$ ) и димерные ( $\text{Pr}_2\text{I}_6$ ) молекулы и отрицательные ионы  $\text{PrI}_4^-$  и  $\text{Pr}_2\text{I}_7^-$ . Определены парциальные давления нейтральных компонентов пара, и по второму и третьему законам термодинамики получены энтальпии сублимации  $\Delta_s H^\circ(298.15 \text{ K})$  в виде мономеров ( $291 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ ) и димеров ( $400 \pm 30 \text{ кДж/моль}$ ). Измерены константы равновесия ионно-молекулярных реакций и определены энтальпии реакций. Рассчитаны энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$  газообразных молекул и ионов (кДж/моль):  $-373 \pm 11$  ( $\text{PrI}_3$ ),  $-929 \pm 31$  ( $\text{Pr}_2\text{I}_6$ ),  $-865 \pm 25$  ( $\text{PrI}_4^-$ ),  $-1433 \pm 48$  ( $\text{Pr}_2\text{I}_7^-$ ).

Термодинамические аспекты испарения бромидов и иодидов металлов важны в связи с совершенствованием металл-галогенидных ламп [1, 2]. Представленная работа продолжает систематические исследования [3, 4] испарения и химии газовой фазы галогенидов металлов и бинарных систем на их основе методом высокотемпературной масс-спектрометрии и посвящена триодиду празеодима. В отличие от предыдущих работ данного цикла настоящее исследование охватывает как нейтральные, так и заряженные газообразные компоненты, обеспечивая, таким образом, полную получаемой термодинамической информации.

Среди галогенидов металлов иодиды лантанидов изучены наименее полно. Давление насыщенного пара над  $\text{PrI}_3$  измерялось ранее эффузионным методом Кнудсена [5, 6] и торсионным методом [7]. В единственном масс-спектрометрическом исследовании [8] авторы не получили доказательств какой-либо олигомеризации молекул в паре. Поэтому обработка экспериментальных данных [5–7] проводилась в предположении о мономерном составе насыщенного пара. Исследование ионных компонентов пара над  $\text{PrI}_3$  ранее не проводилось. Цель настоящей работы – повторное исследование процесса испарения триодида празеодима и получение полной термодинамической информации о нейтральных и заряженных компонентах насыщенного пара.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали две экспериментальные установки на основе магнитных масс-спектрометров CN5 (I) и МИ1201 (II) секторного типа с ординар-

ной фокусировкой, модифицированных для высокотемпературных исследований. Их описание и схематическое представление были даны ранее [9, 10]. Оба этих прибора позволяют исследовать нейтральные компоненты насыщенного пара в режиме ионизации электронами (ИЭ). Установка I обладает рядом преимуществ, связанных с высокопроизводительной системой откачки, высокой и стабильной чувствительностью прибора и др. Поэтому именно она была в основном использована при исследовании молекулярной составляющей пара. Установка II, в свою очередь, обладает другим важным достоинством, которое обуславливается применением комбинированного источника ионов, позволяющего работать попеременно в одном из двух режимов. В дополнение к вышеупомянутому режиму ИЭ во втором режиме – термоионной эмиссии (ТЭ) – анализируются заряженные компоненты пара, образующиеся внутри эффузионной ячейки в результате термической ионизации и вытягиваемые из ячейки при помощи электрического поля напряженностью  $10^4$ – $10^5 \text{ В/м}$ . Изменение полярности напряжения (по отношению к потенциалу земли), прикладываемого к ячейке и к электродам ионно-оптической системы, позволяет проводить анализ ионов обоих знаков (положительных и отрицательных). Переключение из одного режима в другой занимает  $\sim 1 \text{ мин}$ .

Порошкообразные образцы триодида празеодима номинальной чистоты 99.9 + мас. % (Alfa Aesar, Johnson Matthey, Германия) помещали в молибденовые эффузионные ячейки с отверстиями диаметром 0.3–0.9 мм. Отношение площадей испарения/эффузии во всех случаях было не менее 150. Загрузку образцов осуществляли в сухом

боксе, после чего ячейку быстро помещали в масс-спектрометр и откачивали. С целью удаления остаточной влаги образцы выдерживали в течение нескольких часов при 150–250°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Нейтральные компоненты пара.* Выполнено девять серий измерений с образцами массой 0.09–0.12 г на установке I. В масс-спектрах ИЭ насыщенного пара трииодида празеодима в интервале 842–983 К зарегистрированы ионы, приведенные в табл. 1. Как видно из табл. 1, наряду с ионами, содержащими один атом лантаноида ( $\text{Pr}^+$ ,  $\text{PrI}^+$ ,  $\text{PrI}_2^+$ ,  $\text{PrI}_3^+$ ), о которых ранее уже сообщалось в [8], впервые обнаружены ионы  $\text{Pr}_2\text{I}_5^+$  и  $\text{Pr}_2\text{I}_4^+$ .

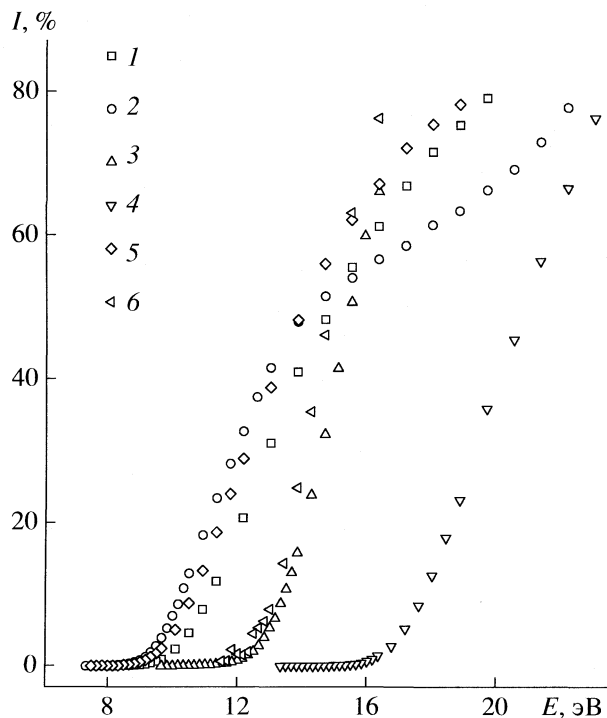
Для соотношения ионов с молекулярными предшественниками выполнен анализ форм измеренных кривых эффективности ионизации (рис. 1), энергий появления ионов (табл. 1) (определены методом линейной экстраполяции) и наклонов температурных зависимостей ионных токов (рис. 2). На основе этого анализа сделан вывод о том, что ионы с одним атомом празеодима образованы в результате простой ( $\text{PrI}_3^+$ ) и диссоциативной ( $\text{Pr}^+$ ,  $\text{PrI}^+$ ,  $\text{PrI}_2^+$ ) ионизации мономерных

**Таблица 1.** Масс-спектры ионизации электронами и энергии появления ( $AE$ ) ионов (наши данные и [8])

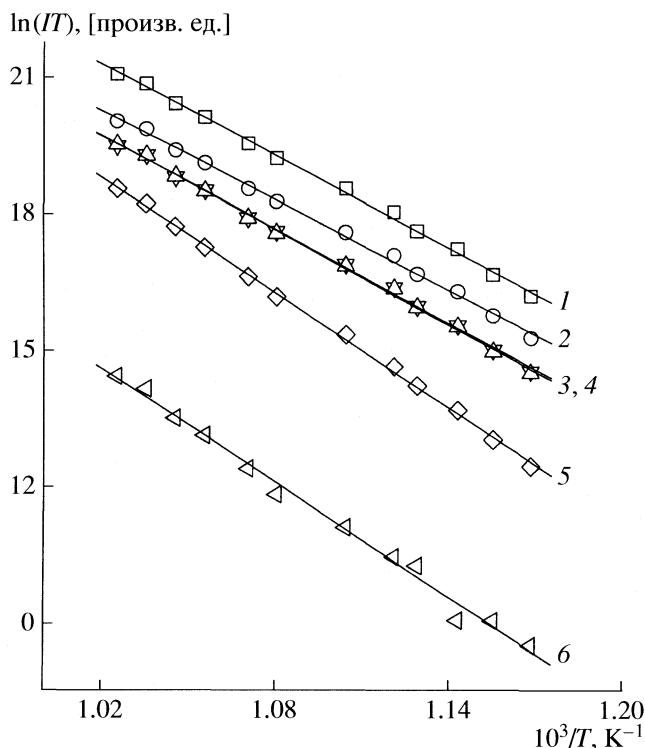
Ион	$I$ , отн. ед.		$AE \pm 0.5$ , эВ		$AE \pm 0.2$ , эВ [8]
	$E = 26$ эВ, $T = 922$ К	$E = 28$ эВ [8]	серия 1	серия 2	
$\text{Pr}^+$	21.6	58	17.3	16.9	17.0
$\text{PrI}^+$	20.5	34	13.2	13.0	12.9
$\text{PrI}_2^+$	100	100	10.2	10.1	10.0
$\text{PrI}_3^+$	36.8	17	9.5	9.3	9.2
$\text{Pr}_2\text{I}_5^+$	4.8		9.9	9.7	
$\text{Pr}_2\text{I}_4^+$	0.08		12.7		

Примечание. Те же самые ионы с близкими относительными интенсивностями ионных токов зарегистрированы на установке II. В дополнение в данной работе зарегистрированы слабые ионные токи  $\text{Pr}_2\text{I}_3^+$ ,  $\text{Pr}_2\text{I}_2^+$ ,  $\text{PrI}^{2+}$  и  $\text{PrI}_2^{2+}$ . Температура измерений в работе [8] не указана, но можно предположить, что она ~ 900 К.

молекул  $\text{PrI}_3$  с пренебрежимо малыми вкладами от фрагментации более сложных молекул. Ионы  $\text{Pr}_2\text{I}_5^+$  и  $\text{Pr}_2\text{I}_4^+$  являются продуктами диссоциатив-



**Рис. 1.** Кривые эффективности ионизации; 1 –  $\text{PrI}_2^+$ , 2 –  $\text{PrI}_3^+$ , 3 –  $\text{PrI}^+$ , 4 –  $\text{Pr}^+$ , 5 –  $\text{Pr}_2\text{I}_5^+$ , 6 –  $\text{Pr}_2\text{I}_4^+$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости ионных токов (приведена одна из серий); 1–6 – см. рис. 1.

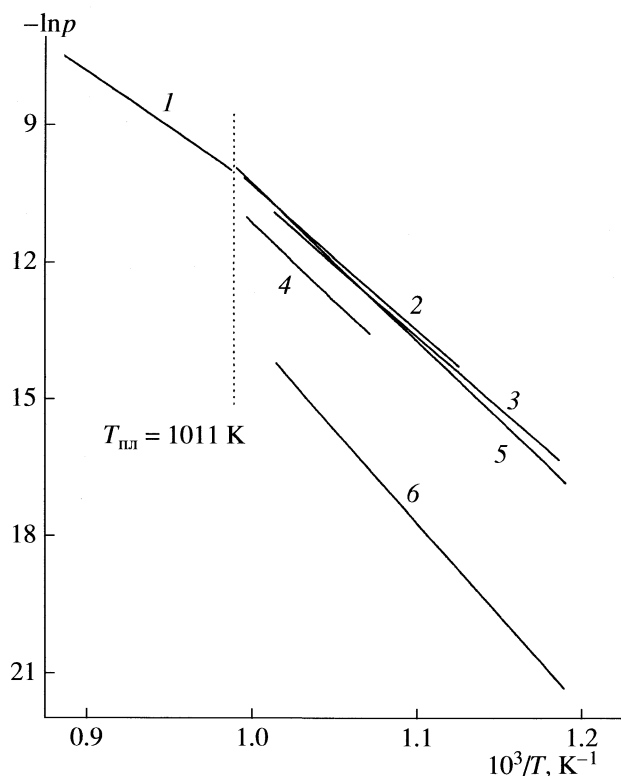


Рис. 3. Температурные зависимости давления,  $\text{PrI}_3$ : 1, 2 – [7], 3 – данная работа, 4 – [5], 5 – [6];  $\text{Pr}_2\text{I}_6$ : 6 – данная работа.

ной ионизации димерных молекул  $\text{Pr}_2\text{I}_6$ .

Парциальные давления мономеров ( $p_1$ ) и димеров ( $p_2$ ) определены с использованием уравнения

$$p_i = kI_i T, \quad (1)$$

где  $k$  – константа чувствительности масс-спектрометра (см. ниже),  $I_i$  – полная интенсивность ионного тока, вызванного ионизацией  $i$ -й молекулы,  $T$  – температура эффузионной ячейки. Расчет парциального давления димеров выполнен с учетом отношения сечений ионизации мономеров и димеров  $\sigma_1/\sigma_2 = 0.67$  в соответствии с [11].

Константа чувствительности рассчитана по выражению  $k = p_1/(I_1 T)$  на основе давления мономерных молекул ( $p_1$ ), определенного в ходе отдельного изотермического эффузионного эксперимента в соответствии с уравнением Герца–Кнудсена

$$p_1 = \frac{r_1}{aq} \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $M$  – молекулярная масса  $\text{PrI}_3$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $a$  – площадь эффузионного отверстия,  $q$  – коэффициент Клаузинга,  $r_1$  – скорость потери массы в форме мономерных молекул. Полная скорость потери массы  $r$  найдена

взвешиванием ячейки до и после испарения. Различие между  $r_1$  и  $r$  в данном случае пренебрежимо мало, поскольку при температуре испарения ( $T = 902$  К) содержание димеров в насыщенном паре не превышает 2%. Эффективная площадь эффузионного отверстия  $aq$  определена на основе уравнения (2) в отдельном изотермическом эксперименте при испарении серебра в качестве стандарта.

Температурные зависимости парциальных давлений мономеров и димеров аппроксимированы в температурном интервале 842–983 К линейными уравнениями

$$\text{PrI}_3: \ln p[\text{атм}] = -(31.46 \pm 0.36) \times 10^3/T + (21.03 \pm 0.40), \quad (3)$$

$$\text{Pr}_2\text{I}_6: \ln p[\text{атм}] = -(40.87 \pm 0.52) \times 10^3/T + (27.30 \pm 0.57). \quad (4)$$

Полученные давления пара представлены на рис. 3 вместе с литературными данными. Как видно, данные различных авторов хорошо согласуются друг с другом за исключением работы [5]. Общее давление пара над  $\text{PrI}_3$ , определенное в этой работе, ~ в 3 раза ниже. По мнению авторов [6], вероятная причина такого расхождения – химическое взаимодействие между  $\text{PrI}_3$  и материалом ячейки, изготовленной из  $\text{SiO}_2$ .

Энтальпии сублимации трииодида празеодима в форме мономерных и димерных молекул определены по методикам второго и третьего законов термодинамики. При этом измерения, выполненные во всех сериях, обработаны как одно целое. Экспериментальные данные и результаты расчетов энтальпий и энтропий сублимации даны в табл. 2, 3.

Необходимые для расчетов термодинамические функции приведенной энергии Гиббса  $\Phi^\circ(T) = -(G^\circ(T) - H^\circ(0))/T$  и энтальпий  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  кристаллического трииодида празеодима и газообразных молекул  $\text{PrI}_3$  взяты из [12] и [13] соответственно. Термодинамические функции димеров  $\text{Pr}_2\text{I}_6$  рассчитаны методом статистической термодинамики в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” по молекулярным постоянным (табл. 4), оцененным линейной интерполяцией параметров для  $\text{Ln}_2\text{I}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Dy}$ ), полученных в *ab initio* расчетах [14]. Функции приведенной энергии Гиббса аппроксимированы в широком температурном интервале (298.15–2000 К) полиномом [11]

$$\begin{aligned} \Phi^\circ(T), \text{ Дж}/(\text{моль К}) &= a + b \ln x + \\ &+ c \times 10^{-4} x^2 + dx^{-1} + ex + fx^2 + gx^3, \quad (5) \\ x &= T \times 10^{-4}, \end{aligned}$$

коэффициенты которого даны в табл. 5.

Таблица 2. Парциальные давления молекул трииодида празеодима ( $-\ln p$  [атм])

$-\ln p$	T, K	$-\ln p$	T, K	$-\ln p$	T, K	$-\ln p$	T, K	$-\ln p$	T, K	$-\ln p$	T, K	$-\ln p$	T, K
$\text{PrI}_3$													
16.04	845	15.28	863	14.52	880	13.78	901	13.13	914	12.14	947	12.62	936
13.59	918	14.43	888	15.17	870	15.97	859	11.19	970	11.79	959	12.55	946
13.19	922	13.86	897	14.75	883	13.26	914	12.01	946	11.47	973	10.83	983
11.65	969	12.56	946	13.47	913	14.74	880	16.04	852	15.41	866	12.98	922
11.85	957	10.96	980	14.81	878	13.84	903	12.96	927	12.13	950	11.37	973
11.73	963	12.47	942	13.21	923	14.20	890	15.06	870	15.74	852	11.81	953
12.11	946	12.39	938	12.76	929	13.10	920	13.43	912	13.80	903	11.29	966
12.04	948	12.93	926	14.11	892	14.92	875	15.93	856	15.46	866	14.52	886
13.60	906	12.62	935	11.74	957	11.08	976	12.60	940	11.87	959	11.16	980
11.45	972	12.14	943	12.95	922	13.58	906	14.49	884	15.69	861	15.17	872
14.16	893	13.29	913	12.03	947	11.60	973	12.56	939	13.89	906	15.44	869
16.22	842	13.27	917	12.07	953	12.82	924	14.30	887	15.83	853	14.97	871
13.60	902	12.28	953										
$\text{Pr}_2\text{I}_6$													
20.84	845	19.77	863	18.77	880	17.76	901	16.93	914	15.62	947	16.24	936
17.54	918	18.62	888	19.61	870	20.67	859	14.36	970	15.17	959	16.10	946
17.00	922	17.89	897	19.04	883	17.07	914	15.47	946	14.40	973	13.84	983
15.01	969	16.15	946	17.41	913	19.05	880	20.85	852	19.95	866	16.73	922
15.26	957	14.11	980	19.25	878	17.97	903	16.85	927	15.75	950	14.74	973
15.22	963	16.20	942	17.14	923	18.43	890	19.56	870	20.48	852	15.59	953
15.99	946	16.42	938	16.86	929	17.28	920	17.72	912	18.20	903	14.89	966
15.84	948	16.92	926	18.44	892	19.43	875	20.65	856	20.07	866	18.88	886
17.74	906	16.48	935	15.39	957	14.55	976	16.46	940	15.56	959	14.66	980
15.05	972	15.93	943	16.97	922	17.76	906	18.92	884	20.37	861	19.73	872
18.46	893	17.36	913	15.79	947	15.13	973	16.40	939	18.11	906	20.20	869
21.36	842	17.47	917	16.01	953	16.73	924	18.61	887	20.61	853	19.50	871
17.71	902	15.99	953										

В табл. 3 результаты настоящей работы представлены вместе с литературными данными, пересчитанными с использованием принятого набора термодинамических функций. Как видно, энтальпии и энтропии сублимации в виде мономерных молекул, полученные двумя независимыми методами, для каждой из работ согласуются друг с другом в пределах указанных погрешностей. Отметим, что за исключением работы [5], данные которой менее надежны (см. выше), величины  $\Delta_s H^\circ(\text{PrI}_3, 298.15 \text{ K})$ , определенные по третьему закону, находятся в хорошем согласии. Значения энтальпии сублимации, полученные по второму закону, согласуются хуже и составляют 279–305 кДж/моль. Тем не менее, средняя величина  $\Delta_s H^\circ(\text{PrI}_3, 298.15 \text{ K}) = 291 \text{ кДж/моль}$  совпадает с величиной, полученной по третьему закону, и рекомендована для дальнейших расчетов. Впервые определена энтальпия сублимации в виде димерных молекул. Принимая во внимание то, что

величина  $\Delta_s H^\circ(\text{PrI}_3, 298.15 \text{ K}) = 279 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ , полученная по второму закону, является сравнительно низкой, мы предполагаем, что возможна некоторая систематическая ошибка в наклоне температурной зависимости давления пара. Поэтому для энтальпии сублимации в форме димерных молекул рекомендована величина, определенная по третьему закону.

Заряженные компоненты пара изучены в режиме термоионной эмиссии с использованием экспериментальной установки II. В масс-спектрах ТЭ в насыщенном паре над  $\text{PrI}_3$  в интервале температур 898–1048 К зарегистрированы отрицательные ионы  $\text{PrI}_4^-$  (100) и  $\text{Pr}_2\text{I}_7^-$  (7.7) с относительными интенсивностями, приведенными в скобках для  $T = 1048 \text{ K}$ . Отметим, что атомарных ионов  $\text{I}^-$  в изученном температурном интервале не наблюдалось в пределах чувствительности аппаратуры.

**Таблица 3.** Энтальпии ( $\Delta_s H^\circ$ , кДж/моль) и энтропии ( $\Delta_s S^\circ$ , кДж/(моль К)) сублимации/испарения

$\Delta T$ , К	$N$	II закон			III закон		Ссылка
		$\Delta_{s, \nu} H^\circ(T)$	$\Delta_{s, \nu} S^\circ(T)$	$\Delta_s H^\circ(298.15 \text{ K})$	$\Delta_s H^\circ(298.15 \text{ K})$	$\Delta_{s, \nu} S^\circ(T)$	
$\text{PrI}_3(\text{кр.}) = \text{PrI}_3$							
842–983	86	$261.6 \pm 3.0$	174.9	$279 \pm 3$	$291 \pm 14$	188.6	данная работа
933–1002	9	$282.5 \pm 4.4$	190.4	$302 \pm 5$	$298 \pm 14$	186.4	[5]
841–1007	29	$287.1 \pm 5.3$	202.1	$305 \pm 6$	$291 \pm 14$	187.9	[6]
889–1003	84	$263.5 \pm 3.8$	178.2	$282 \pm 4$	$290 \pm 14$	187.4	[7]
1013–1127	64	$207.1 \pm 5.7$	121.8	$285 \pm 6$	$292 \pm 14$	128.5	[7]
Рекомендованная величина:		$\Delta_s H^\circ(298.15 \text{ K}) = 291 \pm 10$					
$2\text{PrI}_3(\text{кр.}) = \text{Pr}_2\text{I}_6$							
842–983	86	$339.8 \pm 4.3$	226.9	$367 \pm 5$	$400 \pm 45$	263.5	данная работа
Рекомендованная величина:		$\Delta_s H^\circ(298.15 \text{ K}) = 400 \pm 30$					

Примечание.  $N$  – число измерений. Здесь и в табл. 6 для величин, рассчитанных по II закону, со знаком “ $\pm$ ” приведена статистическая погрешность, соответствующая доверительному интервалу 95%, по III закону – предельная погрешность, учитывающая статистическую погрешность и систематические погрешности в температуре, давлении и функциях приведенной энергии Гиббса. Величины  $\Delta_s H^\circ(298.15 \text{ K}) = 279 \pm 12$  (мономер) и  $\Delta_s H^\circ(298.15 \text{ K}) = 401 \pm 38$  (димер) кДж/моль получены из наклонов температурных зависимостей  $\ln(I(\text{PrI}_3^+)T) = f(1/T)$  и  $\ln(I(\text{Pr}_2\text{I}_6^+)T) = f(1/T)$  на экспериментальной установке II. Погрешности рекомендованных величин оценены с учетом согласованности полученных данных.

**Таблица 4.** Молекулярные параметры молекул и ионов

Молекула/Ион	Тип симметрии	$r(\text{Ln}-\text{I})$ , нм	Угол, град	Частоты колебаний, $\text{см}^{-1}$
$\text{Pr}_2\text{I}_6$	$D_{2h}$	$r(\text{Pr}-\text{I}_a) = 0.293$ $r(\text{Pr}-\text{I}_b) = 0.315$	$\angle \text{I}_b-\text{Pr}-\text{I}_b = 88.3$ $\angle \text{Pr}-\text{I}_b-\text{Pr} = 91.7$ $\angle \text{I}_c-\text{Pr}-\text{I}_c = 114.7$	5, 14, 19, 20, 25, 25, 26, 32, 35, 54, 108, 111, 114, 139, 171, 182, 193, 195
$\text{PrI}_4^-$	$T_d$	0.303		125, 30(2), 171(3), 40(3)
$\text{LuI}_4^-$	$T_d$	0.285		135, 36(2), 177(3), 49(3)
$\text{LuCl}_4^-$	$T_d$	0.246		317, 84(2), 327(3), 96(3)

Примечание. Атомы иода в мостиковой и концевой позициях соответственно обозначены индексами  $b$  и  $t$ . В скобках приведено количество вырожденных колебаний.

С целью определения энтальпий образования ионов  $\text{PrI}_4^-$  и  $\text{Pr}_2\text{I}_7^-$  изучены ионно-молекулярные реакции (табл. 6). На основе измеренных ионных токов определены константы равновесия реакций с учетом соотношения  $p_{\text{ион}} \sim (I/\gamma b)(TM)^{1/2}$ , где  $p_{\text{ион}}$  – парциальное давление иона,  $I$  – ионный ток,  $T$  – температура ячейки,  $M$  – молекулярная масса иона,  $\gamma$  – коэффициент ионно-электронной конверсии вторично-электронного умножителя (принято  $\gamma = M^{-1/2}$  [16]),  $b$  – распространенность измеренного изотопа. Термодинамическая активность трииодида праеодима в конденсированной фазе принята равной единице.

Для определения энтальпии образования ионов  $\text{PrI}_4^-$  выполнены дополнительные эксперименты с бинарными системами  $\text{PrCl}_3-\text{PrI}_3$  и  $\text{LuCl}_3-\text{PrI}_3$ . В первой из этих систем определена энтальпия обменной ионно-молекулярной реакции (1) (табл. 6).

В случае второй системы определялись энтальпии реакций (2), (3). С использованием энтальпий образования ионов  $\text{PrCl}_4^-$  и  $\text{LuCl}_4^-$  [17] в качестве “стандарта” в первой и второй системах соответственно рассчитана энтальпия образования ионов  $\text{PrI}_4^-$ . Экспериментальные константы равновесия реакций (1)–(3) и результаты расчетов энтальпий реакций приведены в табл. 6.

На основании энтальпии гетерогенной реакции (4), изученной при испарении чистого  $\text{PrI}_3$ , определена энтальпия образования ионов  $\text{Pr}_2\text{I}_7^-$  (табл. 6).

Термодинамические функции газообразных ионов  $\text{LnX}_4^-$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Lu}; \text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) (табл. 5), необходимые для расчетов энтальпий реакций (1)–(4), рассчитаны в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” на основе молекулярных параметров (табл. 4), оцененных линей-



Таблица 5. Коэффициенты полинома (5)

Молекула/Ион	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>-f</i>	<i>g</i>
PrI <sub>3</sub> (кр.)	111.390	-10.5110	153.470	-2.58303	1903.44	7083.64	15109.9
PrI <sub>3</sub> (кр.)	169.431	-36.0321	1879.49	-13.8712	1339.71	2324.17	2128.46
PrI <sub>3</sub>	618.531	74.8876	10.3	0.0076	100.257	127.997	74.004
Pr <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	1196.58	181.853	-12.0604	0.841234	13.9795	41.5424	60.0713
PrI <sub>4</sub> <sup>-</sup>	762.979	107.570	-6.67483	0.471145	6.75515	20.0827	29.1981
Pr <sub>2</sub> I <sub>7</sub> <sup>-</sup>	1319.79	210.745	-27.1883	1.26388	-24.5261	100.968	259.075
LuI <sub>3</sub>	622.062	83.0845	-7.18	0.388	0.419	0.667	0.524
LuI <sub>4</sub> <sup>-</sup>	733.843	107.449	-7.30947	0.507379	8.44804	25.3542	37.1499
LuCl <sub>3</sub>	557.442	81.9948	-21.7752	0.698105	2.56776	11.9118	17.4653
LuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	635.765	102.109	-18.4406	0.835966	77.1097	226.268	324.163
PrCl <sub>3</sub>	546.468	69.8721	6.89132	0.149380	152.289	291.239	270.246
PrCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	672.074	103.897	-16.1894	0.770135	54.0114	158.351	226.735

Примечание. Первая и вторая строки, приведенные для PrI<sub>3</sub>(кр.), соответственно относятся к температурным интервалам ниже и выше температуры плавления (*T*<sub>пл</sub> = 1011 К). Для молекул PrI<sub>3</sub> и LuI<sub>3</sub> коэффициенты взяты из [13]. Электронный вклад в термодинамические функции оценен как *nR ln g*, где *g* = 2*J* + 1 – статистический вес основного электронного состояния иона Ln<sup>3+</sup> (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> для Pr<sup>3+</sup> и <sup>1</sup>S<sub>0</sub> для Lu<sup>3+</sup> [15]), *J* – электронный момент иона Ln<sup>3+</sup>, *n* – число атомов Ln. Вклад в функции возбужденных электронных состояний не учитывался. Погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса оценены в соответствии с [11] и при 1000 К равны: ±10 (PrCl<sub>3</sub>, LuCl<sub>3</sub>), ±14 (PrI<sub>3</sub>, LuI<sub>3</sub>), ±17 (PrCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, LuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>), ±20 (PrI<sub>4</sub><sup>-</sup>, LuI<sub>4</sub><sup>-</sup>), ±45 (Pr<sub>2</sub>I<sub>6</sub>), ±50 (Pr<sub>2</sub>I<sub>7</sub><sup>-</sup>).

Таблица 6. Энтальпии ионно-молекулярных реакций ( $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К})$ , кДж/моль), определенные по II и III законам

$\ln K_p^\circ$	<i>T</i> , К	$\ln K_p^\circ$	<i>T</i> , К	$\ln K_p^\circ$	<i>T</i> , К	$\ln K_p^\circ$	<i>T</i> , К	$\ln K_p^\circ$	<i>T</i> , К	II	III
3PrI <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4PrCl <sub>3</sub> = 3PrCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4PrI <sub>3</sub> (1)										106 ± 51	142 ± 7
-17.64	1010	-16.15	1066	-15.64	1090	-16.83	1121				
-16.26	1160	-14.79	1190								
3LuI <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4LuCl <sub>3</sub> = 3LuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4LuI <sub>3</sub> (2)										69 ± 87	48 ± 10
-6.90	1040	-5.95	1054	-4.65	1097	-6.48	1023	-5.00	1067		
-5.11	1043	-4.95	1035	-3.71	1009	-5.71	1045	-6.28	1008		
-5.44	1039	-4.82	1026	-6.17	1057	-10.90	1069	-4.41	1059		
LuI <sub>4</sub> <sup>-</sup> + PrI <sub>3</sub> = PrI <sub>4</sub> <sup>-</sup> + LuI <sub>3</sub> (3)										23 ± 4	5 ± 2
0.05	1040	0.21	1054	0.53	1097	-0.07	1023	0.37	1067		
0.44	1043	0.17	994	-0.14	914	0.01	934	-0.03	967		
0.20	995	0.17	1018	0.40	1039	0.28	1056	0.35	1092		
0.50	1138	0.34	1174								
Pr <sub>2</sub> I <sub>7</sub> <sup>-</sup> = PrI <sub>4</sub> <sup>-</sup> + PrI <sub>3</sub> (кр.) (4)										-102 ± 6	-100 ± 54
3.47	945	3.46	935	3.95	912	3.57	942	3.28	963		
3.20	968	3.41	953	2.84	999	3.59	938	2.94	986		
3.62	951	3.99	907	3.70	931	3.33	973	3.20	977		
						3.31	957	2.87	994		

Примечание. Для реакций (1)–(3) погрешности в величинах, полученных по III закону, оценены с учетом компенсации систематической погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса.

Таблица 7. Коэффициенты полинома (8)

$\beta$	$a$	$b$	$c$	$d$	$-e$	$f$	$-g$
$\beta_1$	1.02799	5.88554	8.66460	2.32496	0.324682	0.518183	0.433736
$\beta_2$	1.13949	-2.59871	475.925	-6280.35	1.10690	3.23786	3.18854

Примечание. Коэффициенты  $\beta_1$  и  $\beta_2$  относятся к  $\Phi^\circ(T)$  и  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  соответственно.

ной интерполяцией данных  $\text{LnX}_4^-$ , полученных из *ab initio* расчетов [18].

Для оценки термодинамических функций газобразных ионов  $\text{Pr}_2\text{I}_7^-$  предложен подход, основанный на правиле аддитивности. Использовано уравнение

$$T\Phi(\text{Pr}_2\text{I}_7^-) = \beta\{T\Phi(\text{PrI}_3) + T\Phi(\text{PrI}_4^-)\}, \quad (6)$$

где  $T\Phi$  – термодинамические функции  $\Phi^\circ(T)$  или  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ;  $\beta$  – эмпирический поправочный множитель, зависящий от природы соединения, типа термодинамических функций и температуры. Оценка величин  $\beta$  выполнена с использованием термодинамических функций молекул  $\text{PrI}_3$  и  $\text{Pr}_2\text{I}_6$  (см. выше) по уравнению

$$\beta = T\Phi(\text{Pr}_2\text{I}_6)/(T\Phi(\text{PrI}_3) + T\Phi(\text{PrI}_3)). \quad (7)$$

Оцененные величины  $\beta$  аппроксимированы в температурном интервале 298.15–2000 К полиномом

$$\beta(T) = a + b \times 10^{-2} \ln x + c \times 10^{-7} x^2 + d \times 10^{-6} x^{-1} + ex + fx^2 + gx^3, \quad (8)$$

$$x = T \times 10^{-4},$$

коэффициенты которого даны в табл. 7.

Энтальпии реакций (1)–(4) (табл. 6), рассчитанные по второму и третьему законам, согласуются в пределах погрешностей, за исключением реакции (3). Для дальнейших расчетов рекомендованы величины, полученные по третьему закону. Погрешность в рекомендованной энтальпии реакции (4) оценена в  $\pm 40$  кДж/моль с учетом хорошей согласованности величин, полученных по разным методикам.

Энтальпии образования молекул и ионов. Комбинацией энтальпий реакций (табл. 3, 6) с литературными данными по энтальпиям образова-

Таблица 8. Энтальпии образования молекул и ионов, кДж/моль

Молекула	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$	Ион	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$
$\text{PrI}_3$	$373 \pm 11$	$\text{PrI}_4^-$	$865 \pm 25$
	$382 \pm 21$ [21]	$\text{LuI}_4^-$	$866 \pm 27$
$\text{Pr}_2\text{I}_6$	$929 \pm 31$	$\text{Pr}_2\text{I}_7^-$	$1433 \pm 48$

ния  $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ , кДж/моль:  $-664.7 \pm 5.0$  ( $\text{PrI}_3(\text{кр.})$  [19]),  $-736 \pm 8$  ( $\text{PrCl}_3$  [20]),  $-1304 \pm 22$  ( $\text{PrCl}_4^-$  [17]),  $-706 \pm 6$  ( $\text{LuCl}_3$  [20]),  $-1298 \pm 12$  ( $\text{LuCl}_4^-$  [17]),  $-370 \pm 21$  ( $\text{LuI}_3$  [21]) получены энтальпии образования молекул и ионов. Результаты расчетов приведены в табл. 8. Энтальпия образования молекул  $\text{PrI}_3$  согласуется с ранее выполненной оценкой [21]. Энтальпии образования ионов  $\text{PrI}_4^-$ , полученные из реакции (1), ( $-867$  кДж/моль) и из реакций (2), (3) ( $-863$  кДж/моль) (табл. 6), находятся в хорошем согласии. В качестве рекомендованной величины принято их среднее значение.

Работа выполнена в рамках совместного Германо-Российского проекта “Определение термодинамических данных по галогенидам металлов” (проект 03/005 RUS).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Waymouth J.F. Electric Discharge Lamps. Cambridge, MA: MIT Press, 1971. P. 206.
- Work D.E. // Lighting Res. Technol. 1981. V. 13. P. 143.
- Hilpert K., Niemann U. // Thermochimica Acta. 1997. V. 299. P. 49.
- Markus T., Niemann U., Hilpert K. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 372.
- Shimazaki V.E., Niwa K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1962. B. 314. S. 21.
- Hirayama C., Camp F.E. // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. P. 415.
- Villani A.R., Brunetti B., Piacente V. // Ibid. 2000. V. 45. P. 1167.
- Hirayama C., Castle P.M. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 3110.
- Hilpert K., Ruthardt K. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 724.
- Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F. // Rap. Comm. Mass Spec. 1997. V. 11. P. 1536.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Справочник по ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
- Электронная база данных IVTANTHERMO-2007 (частное сообщение).
- Осина Е.Л., Юнгман В.С., Горохов Л.Н. // Электронный журнал “Исследовано в России”. 2000. Т. 8. С. 124. (<http://zhurnal.ape.relam.ru/articles/2000/008.pdf>)
- Kovács A. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 329. P. 238.

15. *Martin W.E., Zalubas R., Hagan L.* Atomic Energy Levels. The Rare-Earth Elements. Washington: NSRDS NBS60. National Bureau of Standards, 1978. 411 p.
16. *Gilles P.W., Conard B.R., Sheldon R.I., Bennet J.E.* // Thermodynamics of Nuclear Materials. Vienna: IAEA, 1975. V. 2. P. 499.
17. *Воробьев Д.Е.* Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств молекулярных и ионных ассоциатов в парах галогенидов лантанидов и систем на их основе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2005. 17 с.
18. *Solomonik V.G., Smirnov A.N., Mileev M.A.* // Rus. J. Coord. Chem. 2005. V. 31. P. 203.
19. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // Thermochemica Acta. 2001. V. 375. P. 17.
20. *Погребной А.М.* Молекулярные и ионные ассоциаты в парах над хлоридами лантанидов и твердыми электролитами: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: Институт химии растворов РАН, 2004. 36 с.
21. *Sapegin A.M., Baluev A.V., Charkin O.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1987. V. 32. C. 318.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.722

**ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО СИДЕРОФИЛЛИТА**

© 2009 г. Л. П. Огородова\*, Л. В. Мельчакова\*, И. А. Киселева\*,  
Т. Н. Шурига\*\*, О. В. Кононов\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет

\*\*Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Москва

E-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 04.02.2008 г.

На высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве проведено термохимическое изучение литиевого сидерофиллита состава  $(K_{0.75}Na_{0.06}Rb_{0.01}Ca_{0.11})(Li_{0.11}Fe_{1.25}^{2+}Mn_{0.02}Mg_{0.66}Al_{0.35}Fe_{0.23}^{3+}Ti_{0.18})[Si_{2.53}Al_{1.47}O_{10}](OH)_{1.63}F_{0.37}$  (I) и сидерофиллита (Al–Fe-биотита) состава  $(K_{0.89}Na_{0.04})(Fe_{1.69}^{2+}Mn_{0.03}Mg_{0.20}Al_{0.59}Fe_{0.14}^{3+}Ti_{0.06})[Si_{2.80}Al_{1.20}O_{10}](OH)_{0.80}F_{1.16}Cl_{0.04}$  (II). Методом расплавной калориметрии растворения экспериментально определены их энтальпии образования из элементов  $\Delta_f H_{el}^{\circ}$  (298.15 K):  $-5724 \pm 12$  (I) и  $-5573 \pm 14$  (II) кДж/моль. Рассчитаны величины  $\Delta_f G_{el}^{\circ}$  (298.15 K):  $-5359 \pm 12$  (I) и  $-5231 \pm 14$  (II) кДж/моль. Показано, что увеличение железистости сидерофиллита приводит к возрастанию значений энтропии, энтальпии и свободной энергии образования из элементов.

Сидерофиллит – железистая триоктаэдрическая слюда с высоким содержанием алюминия, имеющая согласно современной номенклатуре слюд теоретическую формулу  $KFe_2^{2+}Al[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$  [1]. Однако слюды такого состава в природе не встречаются, вариации химического состава природных сидерофиллитов отвечают серии твердых растворов в ряду аннит  $KFe_3^{2+}[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ –сидерофиллит–истонит  $KMg_2Al[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$ . В природных сидерофиллитах содержание в октаэдрах двухвалентного железа обычно колеблется от 1 до 2 формульных единиц, в небольшом количестве часто присутствуют Mg,  $Fe^{3+}$ , Mn, Li. Сидерофиллиты, содержащие литий в октаэдрической позиции в количестве 0.1–0.2 формульных единиц, выделяются как отдельная разновидность, имеющая название “литиевый сидерофиллит” [2]. Для сидерофиллитов характерно также высокое содержание фтора и нередко присутствие хлора, замещающих гидроксильные группы. Встречаются сидерофиллиты в пегматитах, в кварцевых жилах с редкометальным оруденением и грейзенизирванных гранитах. Сведения по термодинамическим свойствам сидерофиллитов ограничиваются единственной экспериментальной работой В. Хемингуэйя и Р. Роби [3], в которой измерена теплоемкость аннита (Al–Fe-биотита), близкого по составу к сидерофиллиту, в интервале 7–650 K методом адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. В справочном издании [4] приведены оценочные величины для энтропии, энтальпии и свободной энергии образования сидерофиллита теоретического состава  $KFe_2^{2+}Al[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$ , полученные из данных по равновесиям.

В настоящей работе проведено калориметрическое изучение природных сидерофиллитов различного состава с целью получения их термодинамических характеристик.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Характеристика образцов.* Для калориметрических исследований использованы образцы забайкальских сидерофиллитов: из месторождения Орловское (образец I) и из месторождения Шерловая Гора (образец II). Полный химический анализ образца I и определение содержания Li, Rb и Cs методом пламенной фотометрии осуществлено в химической и ядерно-физической лабораториях ВИМС’а. Состав образца II определен рентгеноспектральным методом с помощью микроанализатора “Camebax SX 50” на кафедре минералогии, содержание  $Fe^{2+}$  получено методом мокрой химии в химической лаборатории геологического факультета МГУ. Рассчитанные на 22 заряда по данным табл. 1 кристаллохимические формулы имеют вид для образца I –  $(K_{0.75}Na_{0.06}Rb_{0.01}Ca_{0.11})(Li_{0.11}Fe_{1.25}^{2+}Mn_{0.02}Mg_{0.66}Al_{0.35}Fe_{0.23}^{3+}Ti_{0.18})[Si_{2.53}Al_{1.47}O_{10}](OH)_{1.63}F_{0.37}$  ( $M = 460.053$  г/моль); для образца II –  $(K_{0.89}Na_{0.04})(Fe_{1.9}^{2+}Mn_{0.03}Mg_{0.20}Al_{0.59}Fe_{0.14}^{3+}Ti_{0.06})[Si_{2.80}Al_{1.20}O_{10}](OH)_{0.80}F_{1.16}Cl_{0.04}$  ( $M = 471.294$  г/моль). Особенно-

стью состава исследованного образца I является повышенное содержание алюминия и наличие лития в октаэдрическом слое, что позволяет классифицировать его как литиевый сидерофиллит. Второй образец сидерофиллита характеризуется не только повышенным содержанием алюминия, но и высоким содержанием железа и фтора, а также присутствием хлора, что его приближает по составу к алюминиево-железистому биотиту. Все полученные в работе термодинамические параметры рассчитаны на приведенные выше формулы.

**Методики экспериментов.** Работу проводили на высокотемпературном (1000°C) теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве (“Setaram”, Франция) [5]. Энтальпии образования определяли использованным нами ранее для изучения железистых биотитов методом расплавной калориметрии растворения с учетом процессов окисления [6, 7]. Эксперименты проводили сбросом образцов массой 2–8 ( $\pm 2 \times 10^{-3}$ ) мг от комнатной температуры в калориметр, содержащий расплав – растворитель состава  $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  при 973 К. Измеряемая в ходе эксперимента по растворению величина включает помимо теплосодержания образца [ $H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К})$ ] и энтальпии растворения [ $\Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К})$ ], также и экзотермический эффект процесса окисления содержащегося в образце  $\text{Fe}^{2+}$  [ $\Delta_{\text{окисл}} H^\circ(973 \text{ К})$ ]. Для удаления небольшого количества “низкой” воды образцы перед экспериментами прокаливали при температуре 150°C. Калибровку прибора проводили также сбросом эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные для него заимствовали из [8].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты калориметрических измерений тепловых эффектов, сопровождающих процессы растворения изучаемых минералов приведены в табл. 2. Традиционно используемый для расчета энтальпий образования термохимический цикл, включающий процессы растворения минерала и составляющих его компонентов, должен быть дополнен для окисляющихся в условиях калориметрического эксперимента железистых слюд реакциями, связанными с процессами окисления. Такой подход к изучению  $\text{Fe}^{2+}$ -содержащих слоистых минералов методом расплавной калориметрии растворения был использован нами ранее для определения энтальпии образования аннита и железистых биотитов и подробно описан в работах [6, 7].

На основании полученных экспериментальных данных (табл. 2) рассчитаны величины стандартных энтальпий образования  $\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})$  изученных слюд из элементов с использованием

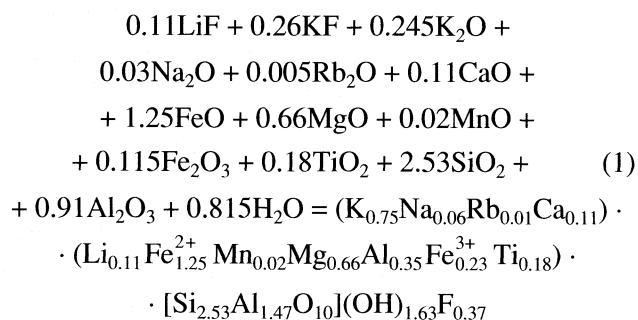
**Таблица 1.** Химический состав исследованных минералов (мас. %)

Компонент	Образец I	Образец II
SiO <sub>2</sub>	32.97	35.72
TiO <sub>2</sub>	3.17	1.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.08	19.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.94	2.44
FeO	19.48	25.77
MnO	0.35	0.40
MgO	5.72	1.74
CaO	1.31	–
Na <sub>2</sub> O	0.43	0.26
K <sub>2</sub> O	7.68	8.90
Rb <sub>2</sub> O	0.13	–
Cs <sub>2</sub> O	0.02	–
Li <sub>2</sub> O	0.30	–
F	1.51	4.67
Cl	–	0.29
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3.18	1.45
H <sub>2</sub> O <sup>–</sup>	0.59	–
–O=F <sub>2</sub>	0.63	1.97
–O=Cl <sub>2</sub>	–	0.07
Σ	100.23	100.0

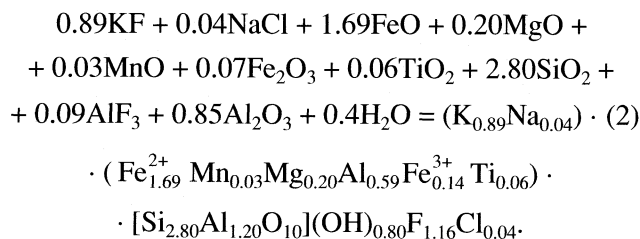
Примечание. Содержание воды в образце II рассчитано поведением суммы массовых процентов компонентов до 100%.

реакций их образования из составляющих оксидов и галогенидов:

для литиевого сидерофиллита –



и для сидерофиллита (Al–Fe-биотита) –



Расчет проводился по уравнениям:

$$\Delta_{\text{r}(1),(2)} H^\circ(298.15 \text{ К}) = \sum v_i \Delta H_{\text{компонент}_i} - [H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К}) + \Delta_{\text{окисл}} H^\circ(973 \text{ К})]_{\text{минерала}}$$

**Таблица 2.** Результаты экспериментов по растворению природных сидерофиллитов в расплаве  $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$  при 973 К (кДж/моль)

<i>m</i>	$\Delta H$	<i>m</i>	$\Delta H$
Li-сидерофиллит		Сидерофиллит (Al-Fe-биотит)	
<i>M</i> = 460.053 г/моль		<i>M</i> = 471.294 г/моль	
2.436	459.25	3.886	346.07
5.526	460.57	3.408	311.57
3.576	460.41	4.694	324.92
4.014	434.47	3.377	339.17
3.153	442.89	2.043	329.55
4.326	431.19	2.412	334.92
6.705	446.24		
3.809	439.27		
Среднее: $446.8 \pm 10.1$		Среднее: $331.03 \pm 12.8$	

Примечание. Значение  $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К})]$ ; погрешности полученных средних значений выражены 95% доверительными интервалами; *M* – молекулярная масса, *m* – масса образца.

**Таблица 3.** Термохимические данные, используемые в расчетах энтальпий образования сидерофиллитов (кДж/моль)

Компонент	$\Delta H$	$-\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})$ [8]
$\text{Na}_2\text{O}(\text{к})$	$-111.8 \pm 0.8$ [9]	$414.8 \pm 0.3$
$\text{K}_2\text{O}(\text{к})$	$-193.7 \pm 1.1$ [9]	$363.2 \pm 2.1$
$\text{Rb}_2\text{O}(\text{к})$	$-223.2 \pm 1.2$ [10]	$338.0 \pm 8.0$ [11]
$\text{MnO}(\text{к})$	$43.1 \pm 0.8$ [12]	$385.2 \pm 0.5$
$\text{MgO}(\text{к})$	$36.4 \pm 0.6$	$601.6 \pm 0.3$
$\text{CaO}(\text{к})$	$-21.8 \pm 0.3$	$635.1 \pm 0.9$
$\text{FeO}(\text{к})$	$-60.5 \pm 2.4$	$272.0 \pm 2.1$
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$	$171.6 \pm 1.9$	$826.2 \pm 1.3$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{корунд})$	$107.4 \pm 0.6$	$1675.7 \pm 1.3$
$\text{SiO}_2(\text{кварц})$	$39.4 \pm 0.2$	$910.7 \pm 1.0$
$\text{TiO}_2(\text{рутил})$	$54.4 \pm 1.5$ [13]	$944.0 \pm 0.8$
$\text{LiF}(\text{к})$	$92.8 \pm 1.2$	$616.9 \pm 0.8$ [11]
$\text{KF}(\text{к})$	$70.8 \pm 0.6$	$569.9 \pm 0.7$ [11]
$\text{AlF}_3(\text{к})$	$80.4 \pm 0.8$	$1510.4 \pm 1.3$ [11]
$\text{NaCl}(\text{к})$	$65.2 \pm 1.4$ [14]	$411.3 \pm 0.1$
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$40.9 \pm 2.5$	$285.8 \pm 0.1$

Примечание. Значение  $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К})]$  для всех компонентов, за исключением FeO, для которого  $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К}) + \Delta_{\text{окисл}} H^\circ(973 \text{ К})]$ ; значение  $\Delta H$  для  $\text{MgO}(\text{к})$ ,  $\text{CaO}(\text{к})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{к})$ ,  $\text{SiO}_2(\text{к})$  рассчитано с использованием справочных данных по  $[H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К})]$  [8], для  $\text{LiF}(\text{к})$ ,  $\text{KF}(\text{к})$ ,  $\text{AlF}_3(\text{к})$  – справочных данных [11] и экспериментальных данных по  $\Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К})$  из [15], [5], [16], [17], [5], [18] и [19] соответственно; значение  $\Delta H$  для FeO рассчитано в [6] с использованием данных по приращению энтальпии FeO(к), энтальпиям образования FeO(к) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(к) [8] и энтальпии растворения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(к) [16]; значение  $\Delta H$  для H<sub>2</sub>O(ж) оценено в [20].

$$\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})_{\text{минерала}} = \Delta_{\text{r}(1),(2)} H^\circ(298.15 \text{ К}) + \sum v_i \Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})_{\text{компонент}_i}, \quad (4)$$

где  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты в реакциях (1), (2),  $\Delta H_{\text{компонент}_i}$  – термохимические данные для составляющих компонентов, приведенные в табл. 3. Полученные значения стандартных энтальпий образования изученных слюд приведены в табл. 4.

Для расчета энергии Гиббса образования из элементов сидерофиллитов необходимы значения их стандартных энтропий, отсутствующие в литературе. Нами проведена оценка этих величин по принципу аддитивности с использованием данных по  $S^\circ(298.15 \text{ К})$  для составляющих их компонентов [8, 11]. Такой метод расчета энтропии, как показано в работах [21, 22], дает для слюд хорошие результаты, расхождение экспериментальных и расчетных величин для лепидолита и полилитинита не превышает по этим данным 2–3%. Оцененное значение  $S^\circ(298.15 \text{ К})$  сидерофиллита (Al-Fe-биотита), равное  $357.8 \pm 2.9$  Дж/(К моль), хорошо согласуется с величиной ( $354.9 \pm 0.7$  Дж/(К моль)), полученной из данных измерения низкотемпературной теплоемкости близкого по составу аннита [3]. Используя оцененные значения энтропий и необходимые справочные данные [8, 11] для соответствующих элементов, мы рассчитали значения  $\Delta_f G_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})$  изученных сидерофиллитов (табл. 4). Как видно из табл. 4, увеличение содержания двухвалентного железа в октаэдрическом слое приводит к увеличению значений энтропии, энтальпии и энергии Гиббса образования из элементов этих слюд.

На основании полученных калориметрических данных для исследованного природного сидерофиллита (Al-Fe-биотита) оценена величина  $\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})$  гидроксил-сидерофиллита теоретического состава  $\text{KFe}_2^{2+} \text{Al}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . Для этого экспериментальные данные для природного минерала пересчитаны на молекулярную массу сидерофиллита теоретического состава ( $M = 481.92$  г/моль). По уравнениям (2), (3) мы получили величину его стандартной энтальпии образования из элементов:  $-5622 \pm 15$  кДж/моль, которая хорошо согласуется с рассчитанным в [4] из равновесий значением  $\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15 \text{ К})$ , равным  $5628.3 \pm 4.2$  кДж/моль.

Полученные термодинамические данные для сидерофиллитов различного состава могут быть

Таблица 4. Термодинамические свойства изученных сидерофиллитов при 298.15 К

Минерал	FeO, мас. %	$-\Delta_f H_{el}^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(К моль)	$-\Delta_f G_{el}^\circ$ , кДж/моль
Литиевый сидерофиллит	19.5	$5724 \pm 12$	$340.2 \pm 2.5$	$5359 \pm 12$
Сидерофиллит (Al-Fe-биотит)	25.6	$5573 \pm 14$	$357.8 \pm 2.9$	$5231 \pm 14$

использованы для оценок условий образования горных пород, содержащих эти слюды.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-05-64305).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Yu.S. et al. // *Miner. Magazine*. 1999. V. 63. № 2. P. 267.
- Шурига Т.Н., Жухлистов А.П., Звягин Б.Б. Новое в минералогических исследованиях. М.: ВИМС, 1976. С. 98.
- Hemingway B.S., Robie R.A. // *Amer. Mineralogist*. 1990. V. 75. P. 183.
- Holland T.J.B., Powell R. // *J. Metamorphic Geol.* 1990. V. 8. P. 89.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г. // *Геохимия*. 1979. № 12. С. 1811.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В. // *Журн. физ. химии*. 2005. Т. 79. № 9. С. 1569.
- Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Шурига Т.Н. // *Геохимия*. 2009. № 1.
- Robie R.A., Hemingway B.S. // *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1995. № 2131. 461 p.
- Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. // *Am. Mineralogist*. 2001. V. 86. P. 448.
- Yang S., Navrotsky A. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* 2000. V. 37. P. 175.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. 1982. Т. IV. 431 с.
- Fritsch S., Navrotsky A. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. № 7. P. 1761.
- Xirouchakis D., Fritsch S., Putnam R.L. et al. // *Amer. Mineralogist*. 1997. V. 82. P. 754.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Сидоров Ю.И., Ходаковский И.Л. // *Геохимия*. 1990. № 3. С. 406.
- Navrotsky A., Coons W.J. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1976. V. 40. P. 1281.
- Киселева И.А. // *Геохимия*. 1976. № 6. С. 845.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. // *Thermochim. Acta*. 2003. V. 403. P. 251.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Peretyazhko I.S. // *Ibid.* 2004. V. 419. P. 211.
- Westrich H.R., Navrotsky A. // *Am. J. Science*. 1981. V. 281. P. 1091.
- Киселева И.А., Огородова Л.П. // *Геохимия*. 1983. № 12. С. 1745.
- Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А., Киселева И.А., Шурига Т.Н. // *Геохимия*. 2007. № 5. С. 559.
- Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А., Киселева И.А. и др. // Там же. 2007. № 9. С. 1008.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

DENSITY AND EXCESS MOLAR VOLUME IN A BINARY MIXTURE  
OF ANISALDEHYDE AND CHLOROBENZENE  
AT 303.15, 313.15 AND 323.15 K

© 2009 R. Baskaran, T. R. Kubendran

Department of Chemical Engineering, A. C. College of Technology, Anna University, Chennai-25, India

E-mail: trkubendran@yahoo.co.in; rbaskaran2000@yahoo.com

Received July 9, 2007

**Abstract** – The properties associated with the liquids and liquid mixtures like density, and excess molar volume find extensive application in chemical engineering design. These properties are important from practical and theoretical point of view to understand liquid theory and provide information about molecular interactions. The objective of the present paper is to determine density ( $\rho$ ) of a binary liquid mixture of anisaldehyde and chlorobenzene over the entire composition range at 303.15, 313.15, and 323.15 K. Excess molar volume ( $V^E$ ) from the ideal behavior over the entire mole fraction range was calculated. Excess molar volume was fitted to Redlich–Kister type equation. It was found that in all cases, the experimental data obtained fitted with the values correlated by the model very well. The molecular interactions existing between the components were discussed.

INTRODUCTION

In chemical process industries materials are normally handled in fluid form and as a consequence, the physical, chemical and thermodynamic properties of fluids assume importance. On the other hand excess thermodynamic functions and deviations of non-thermodynamic ones of binary liquid mixtures are fundamental for understanding the interactions between molecules in these types of mixtures. These functions have also been used as a qualitative and quantitative guide to predict the extent of complex formation in this kind of mixtures [1]. We report density ( $\rho$ ) of pure anisaldehyde and chlorobenzene as well as for the binary system constituted by these two chemicals at 303.15, 313.15, and 323.15 K. From these experimental results excess volume ( $V^E$ ) over the entire mole fraction ranges were calculated. Excess volumes were fitted to Redlich–Kister [2] type equation. Literature survey showed that no measurements have been previously reported for the mixture studied in this paper.

THEORY

The excess molar volumes can be computed from experimental density data using the relationship

$$V^E = (x_1M_1 + x_2M_2)/\rho_m - (x_1M_1/\rho_1 + x_2M_2/\rho_2), \quad (1)$$

where  $x_1$  and  $x_2$  refers to the mole fraction of components 1 and 2,  $\rho_1$  and  $\rho_2$  refers to the density of components 1 and 2,  $\rho_m$  is the density of mixture. The calculated excess molar volume data's for a binary system can be correlated using Redlich–Kister equation by method of least square.

EXPERIMENTAL

The chemicals used were of analytical grade and obtained from loba chemicals. All components were dried over anhydrous potassium carbonate and fractionally distilled [3]. A thermostatically controlled well-stirred water bath whose temperature was controlled to  $\pm 0.01$  K accuracy was used for all the measurements. All the measurements were done by using electronic balance Shimadzu Corporation Japan Type BL 2205 accurate to 0.01 g. The possible uncertainty in the mole fraction was estimated to be less than  $\pm 0.0001$ .

Densities of the liquid mixtures were measured by using an Ostwald–Sprenzel type pycnometer [4] having a bulk volume of 25 cm<sup>3</sup> and a capillary diameter of about 1mm. The pycnometer was calibrated at 303.15 K with doubly distilled water. All the measurements described above were performed at least three times, and the results were averaged to give the final values.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 lists the measured density  $\rho$  at 303.15, 313.15, and 323.15 K with the corresponding excess molar volume. Redlich–Kister constants for excess volume were presented in Table 2.

Figure 1 shows the experimentally determined density values of anisaldehyde and chlorobenzene at 303.15, 313.15, 323.15 K is plotted against mole fractions.

Figure 2 shows the excess molar volume values of anisaldehyde and chlorobenzene at 303.15, 313.15, 323.15 K is plotted against mole fractions. The excess molar volume values are negative till 0.7 mole fraction



**Table 1.** Experimental densities ( $\rho$ , g/cm<sup>3</sup>), excess molar volumes ( $V^E$ , cm<sup>3</sup>/(g mol)) of anisaldehyde–chlorobenzene mixture at 303.15, 313.15, and 323.15 K

$x_1$	$\rho$	$V^E$	$\rho$	$V^E$	$\rho$	$V^E$
	303.15 K		313.15 K		323.15 K	
0.0776	1.102	-0.1647	1.080	-0.1206	1.067	-0.0997
0.1440	1.105	-0.3491	1.087	-0.2973	1.074	-0.2611
0.2517	1.110	-0.5131	1.093	-0.4068	1.079	-0.3578
0.3354	1.114	-0.5938	1.097	-0.4975	1.084	-0.4034
0.4308	1.117	-0.5751	1.099	-0.4758	1.088	-0.3743
0.5457	1.118	-0.4438	1.104	-0.3611	1.096	-0.2832
0.6271	1.119	-0.2450	1.108	-0.2259	1.101	-0.1990
0.7371	1.121	-0.1685	1.111	-0.1479	1.104	-0.1303
0.8079	1.122	0.0774	1.113	0.0539	1.106	0.0270
0.9439	1.124	0.1385	1.116	0.1226	1.100	0.1147
1.0000	1.125	0.0000	1.119	0.0000	1.114	0.0000

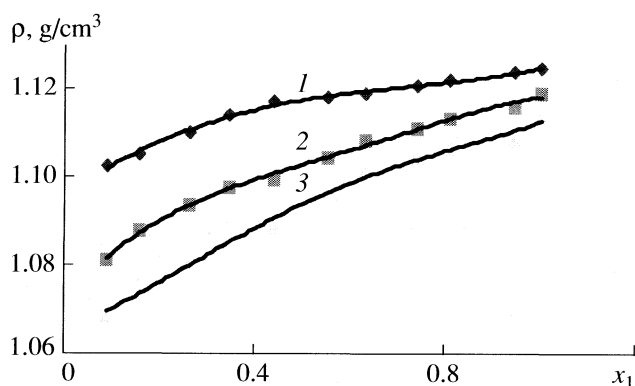
**Table 2.** Redlich–Kister constants for excess volume of anisaldehyde–chlorobenzene mixture at 303.15, 313.15, and 323.15 K

$T$ , K	$-a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$-a_4$	$-a_5$	$-a_6$	$\sigma$
303.15	1.548	0.400	0.025	-0.010	0.078	0.124	0.147	1.002
313.15	1.406	0.395	0.025	0.001	0.063	0.121	0.164	1.135
323.15	1.266	0.392	0.024	0.008	0.055	0.127	0.147	0.952

and beyond that shows positive values. It can be summarized that  $V^E$  values may be affected by three factors. The first factor is the specific forces between molecules, such as hydrogen bonds, charge transfer complexes, breaking of hydrogen bonds and complexes bringing negative values of  $V^E$  [5].

The second factor is the physical intermolecular forces, including electrostatic forces between charged particles and between a permanent dipole and so on induction forces between a permanent dipole and an induced dipole and forces of attraction and repulsion between non polar molecules. Physical intermolecular forces are weak and the sign of  $V^E$  may be positive and negative. Third factor is the structural characteristics of the component arising from geometrical fitting of one component in to other structure due to the differences in shape and size of the components and free volume. Figure 2 indicates that interactions between molecules are stronger than interactions between molecules in the pure liquids and that associative forces dominate the behavior of the solution [6]. Therefore in this system, compression in free volume is considered to occur,

making the mixture more compressible [7], than the ideal mixture which ultimately culminates into negative values of  $V^E$ . The positive  $V^E$  values are due to the presence of weak dispersion type interactions.

**Fig. 1.** Density of anisaldehyde–chlorobenzene mixture at 303.15 (1), 313.15 (2), and 323.15 K (3).

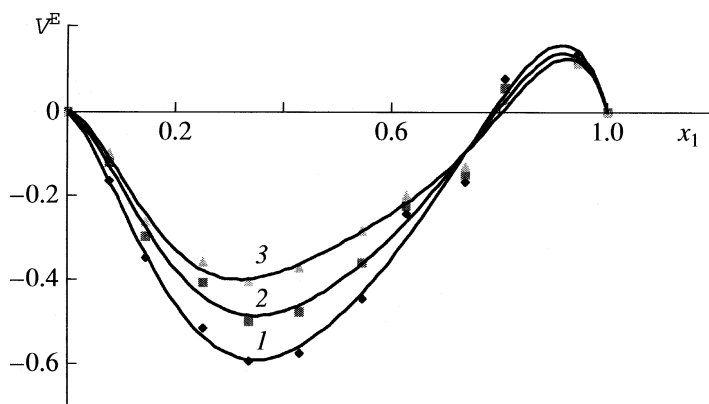


Fig. 2. Excess volume of anisaldehyde–chlorobenzene mixture at 303.15 (1), 313.15 (2), and 323.15 K (3).

### CONCLUSION

Experimental data of the density of anisaldehyde and chlorobenzene mixture have been measured at 303.15, 313.15, 323.15 K. These data have been used to compute the excess properties of the system. Negative deviations were observed for  $V^E$ . It is clear that Redlich–Kister polynomial equations can represent the excess molar volume very well which is indicated by low standard deviations.

### REFERENCES

1. R. Battino, *Chem. Rev.* **71**, 5 (1971).
2. A. T. Redlich and O. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).
3. S. L. Oswal and N. B. Patel, *J. Chem. Eng. Data.* **40**, 845 (1995).
4. J. Reilly and W. Northman, *Physico Chemical Methods* (1978, p. 88–90).
5. Changsheng veng, *J. Chem. Eng. Data.* **51**, 1345 (2006).
6. A. Rene, C. Clara, and N. Solimo, *J. Chem. Eng. Data.* **51**, 1473 (2006).
7. T. R. Kubendran and R. Baskaran, *Proc. Chemcon, Ankleshwar.* **1**, 184 (2006).

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

### THE ESTIMATION OF ETHER'S ENTHALPIES OF FORMATION

© 2009 Li Yansheng<sup>\*,\*\*</sup>, Zhang Baolin<sup>\*</sup>, Li Hongping<sup>\*,\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan, China

<sup>\*\*</sup>Department of Chemistry & Chemical Engineering, Xuchang College, Xuchang, Henan, China

<sup>\*\*\*</sup>Environmental Protection Agency of Sanmenxia, Sanmenxian, Henan, China

E-mail: li\_yan\_sheng'@yahoo.com.cn

Received October 24, 2007

**Abstract** – Taking hydrocarbon as generatrix, the differences of enthalpies of formation of ether and their corresponding generatrices were compared and concluded and the equation to estimate ether's enthalpy of formation, which was  $\Delta_f H_c^\circ / (\text{kJ/mol}) = K(\Delta_f H_m^\circ - 90 + A)$  was obtained. The results can be elucidated with bond dissociation energies data, bond-enthalpy of formation method, induction effect and conjugative effect. The more essential account to explain the results can be got by using quantum chemistry theories, etc. Using replacement & comparison method, the way of estimation of organic compounds' thermodynamic properties including enthalpy of formation can be obtained either.

#### INTRODUCTION

Enthalpy of formation<sup>1</sup> is an important thermodynamic properties. But many ethers' enthalpy of formation can't be found in chemical handbooks [1]. Experiments to get these enthalpy of formation values often take a lot of time or need some special apparatus. Then we have to estimate the needed enthalpy of formation. There are many estimation methods of enthalpy of formation [2]. One of them is ABW method, which is comparatively simple and accurate. According to ABW method, there are several basic organic compounds, including methane, benzene, cyclopentane, cyclohexane, dimethyl ether, methylamine, etc, whose enthalpy of formation were given. These things are parent substance. Other organic substance's enthalpy of formation can be calculated just by a series of replacement procedures, including the replacement by functional groups or bonds. Accompanying with these substitutions, enthalpy of formation value varies accordingly. The compound's enthalpy of formation value can be reckoned.

Then a more simple and accurate way of estimation of enthalpy of formation can be easily got. We can chose a kind of organic compound, which meets these two conditions: (i) its enthalpy of formation had been known; (ii) its constitution is very similar to the organic compound whose enthalpy of formation value wants to be estimated. We can just make only one or two replacements in enthalpy of formation computing to get a fairly accurate value.

When estimating ether's enthalpy of formation, we take hydrocarbon as "generatrices" of ether. By com-

paring the given enthalpy of formation of ether with their corresponding hydrocarbon, which have methene ( $-\text{CH}_2-$ ) instead of ether group ( $-\text{O}-$ ), the estimation expression of ether's enthalpy of formation can be obtained. We name this method as "comparison & replacement method", which can also be employed to estimate other organic compounds' enthalpy of formation or other thermodynamic data.

Since most of ether are monoether, we define the writing of ether, i.e., the shorter or simple alkyl radicals be listed on the left side of the oxygen atom and the longer or complex one be listed on the right side. The alkyl radicals on the left side was defined "R" and the one on the right was defined "R'". Then we make the research according to the alkyl radicals of these two sides, which are R and R'. The data are listed in Table 1.

#### THE DIFFERENCE OF ETHER'S AND THEIR GENERATRICES' ENTHALPIES OF FORMATION













When R is methyl and R' is alkyl radical. Table 1 shows that the differences of these two kinds of enthalpies of formation from  $-88.5$  to  $-100.8$  kJ/mol. But these data assemble to two values, which are  $-90.0$  and  $-100.0$  kJ/mol. The absolute value of the difference ascends with the length and complexity of R'. In these two factors, complexity is much more influencing than length, so the former's influence can be neglected. Then the enthalpy of formation of this kind of ether is given by the equation

$$\Delta_f H_c^\circ, \text{ kJ/mol} = \Delta_f H_m^\circ - 90 + N_1. \quad (1)$$

Here  $\Delta_f H_c^\circ$  and  $\Delta_f H_m^\circ$  are the enthalpies of formation of the ether and its generatrix. Either do the fol-

<sup>1</sup> In this paper, "enthalpy of formation" refers to "standard enthalpy of formation" whose applicable temperature is 298.15 K and the state is gas.

**Table 1.** The comparison of the ether's and their generatrixes' enthalpies ( $\Delta_f H^\circ$ , kJ/mol)

The generatrixes	$-\Delta_f H^\circ$ (generatrixes)	The ether	$-\Delta_f H^\circ$ (ether)	$-\Delta(\Delta_f H^\circ)$
R is methyl and R' is alkyl radical				
Propane, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	103.8	Dimethyl ether, CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	192.8	88.5
Butane, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	125.7	Ethyl methyl ether, CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	216.9	90.8
Pentane, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	146.5	Methyl propyl ether, CH <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	238.2	91.7
Hexane, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	167.1	Methyl butyl ether, CH <sub>3</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	290.6	91.8
2-Methyl butane, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	154.3*	Methyl iso-propyl ether, CH <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	264.5	100.1
2,2-Dimethyl butane, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	185.4*	Methyl tert-butyl ether, CH <sub>3</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	286.2	100.8
Ethyl, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	-108.7	Methoxyl, CH <sub>3</sub> O-	-8.4	100.3
R is ethyl or a more longer, more complex one				
Pentane, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	146.5	Diethyl ether, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	252.1	105.6
Hexane, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	167.1	Ethyl propyl ether, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	272.7	105.6
Heptane, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	188.3	Dipropyl ether, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	292.9	104.6
Heptane, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	188.3	Ethyl butyl ether, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	292.0	103.7
2,4-Dimethyl pentane, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	201.7	di-iso-butyl ether, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	319.2	117.5
Octane, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	208.6	Propyl butyl ether, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	313.5	104.9
Nonane, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	228.2	Dibutyl ether, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	332.8	104.6
3,5-Dimethyl heptane, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	241.2	di-iso-butyl ether, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	360.9	119.7
2,2,4,4-Tetramethyl pentane, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	248.2	di-tert-butyl ether, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	364.0	115.8
one of R and R' are aryl or alkene group				
Ethyl benzene, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Ph	-29.9	Methyl phenyl ether, CH <sub>3</sub> -O-Ph	72.3	102.2
Diphenyl methane, Ph-CH <sub>2</sub> -Ph	-88.8	Diphenyl ether, Ph-O-Ph	14.9	103.7
1-Heptene, CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	63.3	Vinyl butyl ether, CH <sub>2</sub> =CH-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	152.8	90.4
1,4-Depentene, CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-106.2*	Divinyl ether, CH <sub>2</sub> =CH-O-CH=CH <sub>2</sub>	13.6	119.8
3-Phenyl propene, Ph-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-114.3*	Phenyl vinyl ether, Ph-O-CH=CH <sub>2</sub>	-13.9	100.4
The generatrix is a alicyclic hydrocarbon				
Cyclopropane, 	-53.3	Epoxy ethane, 	52.6	105.9
Cyclobutane, 	-27.7	Oxygen replace cyclobutane, 	80.5	108.2
Cyclopentane, 	76.4	Tetrahydrofuran, 	184.2	107.8
Cyclopentane, 	76.4	1,3-Dioxygen pentacyclic, 	297.2	192.2
Cyclohexane, 	123.4	Tetrahydropyran, 	230.3	106.9
Cyclohexane, 	123.4	1,4-Dioxane 	315.2	191.8

Notes. The data in Table 1 and the following tables in this paper were taken from reference [1] "Lange's Handbook of Chemistry", fifth edition, section 6, "thermodynamic properties". The data with "\*" were estimated by the author. All of the compounds' state in Table 1 are gas.

lowing equations,  $N_1$  is the amendment whose value of is listed as follows:

(i) if R' is methyl,  $N_1 = 1.5$ ;

(ii) if the carbon connected with oxygen atom on R' is primary carbon,  $N_1 = -0.8$ ;

(iii) if the carbon connected with oxygen atom on R' is secondary carbon or the compound containing ether group is a free radical,  $N_1 = -10.5$ .

When R is ethyl or a more longer, more complex one. Just as the analysis before, we got the equation as

$$\Delta_f H_e^\circ, \text{ kJ/mol} = \Delta_f H_m^\circ - 105 + N_2, \quad (2)$$

where  $N_2$  is the amendment whose value is listed as:

(i) if both of R and R' are all linear chain,  $N_2 = 0$ ;

(ii) if both of R and R' are all linear chain, but they are not same in structure,  $N_2$  varies form 0 to 2.0, we take the average value as  $N_2 = 1.0$ ;

(iii) if one or two of the carbon connected with oxygen atom on R and R' is secondary carbon or tertiary carbon, then  $N_2$  varies form 10 to 14, we take the average value as  $N_2 = 12$ .

When one of R and R' are an aryl or alkene group. The difference of the enthalpy of mormation can be expressed as the following equation:

$$\Delta_f H_e^\circ, \text{ kJ/mol} = \Delta_f H_m^\circ - 90.0 + N_3 + N_4, \quad (3)$$

where  $N_3$  and  $N_4$  are the amendments whose value are listed below:

(i) if the number of double bonds on R and R' is one,  $N_3 = 0$ ; if the number of double bonds on R and R' is more than one,  $N_3 = -15$ ;

(ii) if there is the number of phenyls on R and R' is one,  $N_4 = -12$ ; if there is the number of phenyls on R and R' is more than one,  $N_4 = -13$ .

When the generatrix is a cyclic hydrocarbon. We can see that the difference of cyclic ether's enthalpies of formation and their generatrix is close to that of the open chain ether, which is about  $-107$  kJ/mol. If there is another oxygen atom ( $-O-$ ) replace the methene ( $-CH_2-$ ) of the cycle, the difference will raise about 80%, which is about  $-192$  kJ/mol. Obviously the interaction of these two oxygen atoms lower the absolute value of the difference.

## ANALYSIS AND DISCUSSION

Based on the analysis presented before, we can conclude the general equation of the expression of ether's enthalpies of formation as

$$\Delta_f H_e^\circ, \text{ kJ/mol} = K(\Delta_f H_m^\circ - 90 + A), \quad (4)$$

where  $K$  is the coefficient and  $A$  is the amendment. If there two oxygen atoms in the same cyclic ether molecule,  $K$  is 1.8; if it is monoether,  $K = 1$ . The value of  $A$  is listed in Table 2.

**Table 2.** The value of  $A$  in equation (4)

Condition	$-A$
R and R' are all methyls	-1.5
R is methyl and the carbon connected with oxygen atom on R' is primary carbon	0.8
R is methyl and the carbon connected with oxygen atom on R' is secondary carbon	10.5
R is methyl and the aiming compound is a free radical	10.5
R and R' are all linear chain, and they are same in structure	15
R and R' are all linear chain, but they are not same in structure	16
One or two of the carbon connected with oxygen atom on R and R' is secondary carbon or tertiary carbon	27
The number of double bonds on R and R' is one	0
The number of double bonds on R and R' is more than one	15
The number of phenyls on R and R' is one	12
The number of phenyls on R and R' is more than one	13
Cyclic monoether	17

In order to elucidate the differences of the ether and their generatrixes' enthalpies, we compare the enthalpies of  $-CH_2-$  and  $-O-$  by bond-enthalpy of formation method to get a general value [2-4].

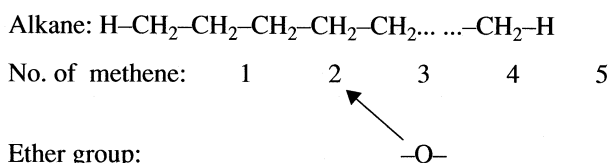
$$\begin{aligned} \Delta_f H_{-CH_2-}^\circ &= [\Delta_f H_C^\circ + 2\Delta_f H_H^\circ] - [2E(C-C) + 2E(C-H)] = \\ &= [714.4 + 2 \times 217.8] - [2 \times 345.6 + 2 \times 415.3] = \\ &= -371.8 \text{ kJ/mol}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{-O-}^\circ &= \Delta_f H_O^\circ - 2E(C-O) = \\ &= 249.0 - 2 \times 357.7 = -466.4 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

In the above expressions,  $\Delta_f H_M^\circ$  is the enthalpy of mormation of atom M;  $E(M-N)$  is the bond dissociation energy of M-N. Then the difference of  $\Delta_f H_{-CH_2-}^\circ$  and  $\Delta_f H_{-O-}^\circ$  is  $-94.6$  kJ/mol. We can find that the value is close to the results that we got before. Since bond dissociation energies, including  $E(C-H)$ ,  $E(C-C)$  and  $E(C-O)$ , vary with different compounds, different atom groups of the same molecule, different positions or different dissociation sequences,  $\Delta_f H_{-O-}^\circ$ ,  $\Delta_f H_{-CH_2-}^\circ$  and  $\Delta(\Delta_f H^\circ)$  vary accordingly. Using bond-enthalpy of formation method, the difference of the enthalpies of the compounds and their corresponding generatrixes can be computed, which should be close to the results given before.

As for the elucidation to the values of these bond dissociation energies, induction effect, conjugative effect, hyperconjugation theories, or quantum chemistry theory should be used. Here we make a qualitative elucidation. Ether can be regarded as the replacement of

methene ( $-\text{CH}_2$ ) by ether group ( $-\text{O}-$ ), which can be expressed below:



We number the methene from the left to right as 1, 2, 3, ..., etc. If the number of replaced methene is 1, the derivant is alcohol, which is not discussed here. If the number of replaced methene is more than 1, and the replaced methene is not the last methene, the derivant is ether. Since the induction effect of oxygen atom can act on two carbon atoms of both sides, if the replacement occurs at the number 2 methene, i.e., R is a methyl, the induction effect can only act on three carbons, which belongs to the methenes of number 1, 3, 4. But if the replacement occurs at the number 3 or its right methene, induction effect can act on four carbons. Obviously the latter derivant is more stable than the former and the latter's enthalpy of formation is more negative than the former's. So the former's difference of enthalpies is about  $-90$  kJ/mol and the latter's is about  $-100$  kJ/mol.

Equation (4) is fit for the estimation of ether only, not fit for the estimation of other compounds. And the enthalpies of formation that we mentioned in this paper are standard whose applicable temperature is 298.15 K and the state is gas. Enthalpies of formation of other temperature or other state can be computed using thermodynamics methods based on the standard values [1].

## CONCLUSION

From the above accounts, the equation  $\Delta_f H_c^\circ = K(\Delta_f H_m^\circ - 90 + A)$  can be used to estimate ether's enthalpies of formation. The results can be elucidated with bond dissociation energies data, bond-enthalpy of formation method, induction effect and conjugative effect. The more essential account to explain the results can be got by using quantum chemistry theories, etc. This equation can be a supplement of ABW method in estimation of enthalpies. Using replacement and comparison method, the way of estimation of organic compounds' thermodynamic properties including enthalpy of formation can be got either. This belongs to the following research. Ether enthalpies' estimation is only a vector.

## REFERENCES

1. J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry (English edition), fifth edition, Section 6, "Thermodynamic Properties"* (Science Press Beijing, 2005. P. 6.1–6.50).
2. Zhao Guoliang, Jin Changde, *The Estimation of Thermodynamic Data of Organic Compounds* (High Education Press Beijing, 1982. P. 29–81).
3. Luo Yuran, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds* (Science Press Beijing, 2005. P. 22–211).
4. Shingo Urata, Akira Takada, Tadafumi Uchimar. J. Fluorine Chem. **116**, 163 (2002).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

SYNTHESES, CHARACTERIZATION AND THERMAL PROPERTIES  
OF THE LANTHANIDE COMPLEXES WITH 2-MERCAPTONICOTINIC  
ACID AND 1,10-PHENANTHROLINE

© 2009 Qi Yang, Sanping Chen, Shengli Gao

Department of Chemistry, Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an, China

E-mail: gaoshli@nwu.edu.cn

Received December 12, 2007

**Abstract** – Fourteen new complexes with the general formula of  $\text{Ln}(\text{Hmna})_3(\text{phen})$  ( $\text{H}_2\text{mna}$  = 2-mercaptonicotinic acid and phen = 1,10-phenanthroline) were synthesized and characterized by elemental analyses, IR spectra and thermogravimetric analyses. In addition, molar specific heat capacities were determined by a microcalorimeter at 298.15 K. The IR spectra of the complexes showed that the  $\text{Ln}^{3+}$  coordinated with the oxygen atoms of  $\text{H}_2\text{mna}$  and the nitrogen atoms of phen. The complexes decomposed directly to oxides  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  and  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  in one step. The values of molar specific heat capacities for fourteen solid complexes were plotted against the atomic numbers of lanthanide, which presented as “tripartite effect”. It suggested a certain amount of covalent character existed in the bond of  $\text{Ln}^{3+}$  and ligands, according with nephelauxetic effect of 4f electrons of rare earth ions.

INTRODUCTION

There is currently considerable interest in the coordination chemistry of Lanthanide elements, with biological and/or medicinal activities [1, 2]. Nicotinic acid (vitamin  $\text{B}_3$ ) and its derivatives possess very interesting pharmaceutical properties [3, 4]. 2-Mercaptonicotinic acid, 2- $\text{HS}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{COOH}$ , a derivative of nicotinic acid, exhibited three potential binding sites—pyridine N, thiol S and carboxylic O. As an important ligand, 1,10-phenanthroline unit play an important role for the development of the supramolecular chemistry [5, 6]. At the same time, several metal complexes with 1,10-phenanthroline and natural products in incorporating this heterocyclic nucleus possess interesting anticancer properties in inorganic medicine field [7].

In recent years, several metal complexes containing 2-mercaptonicotinic acid ligand have already been reported [8–18]. Some of them represented well antimicrobial activities [14, 15]. To the best of our knowledge, the complexes of rare earth elements have been less reported to date. As an extension of our previous studies on the complexes of Lanthanides with 2-mercaptonicotinic acid, we synthesized fourteen rare earth elements complexes with 2-mercaptonicotinic acid and 1,10-phenanthroline in ethanol solution. The complexes were characterized by elemental analyses, IR spectra, thermogravimetric analyses and molar specific heat capacities. The aim of our work was to prepare the complexes of Lanthanide(III) with 2-mercaptonicotinic acid and 1,10-phenanthroline, to determined their properties and to investigated their thermal decomposition in a static air atmosphere.

EXPERIMENTAL

*Materials and measurements.* Lanthanide chloride hydrates,  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$ ,  $x = 3–4$ ) were prepared in our experiment, which were attested by chemical analyses. Other chemicals used in the experiments were of analytical grade and commercial available without further purification. The contents of rare earth were assayed using EDTA titration method. C, H, N contents were determined on a Perkin-Elmer 2400 type elemental analyzer. The IR spectra were recorded with a BEQ VZNDX-550 spectrometer using the KBr pellets technique over the range 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . All TG-DTG tests were performed with a Perkin-Elmer thermogravimetric instrument. The calorimetric experiments were performed with an RD496-III type microcalorimeter [19]. The calorimetric constant at 298.15 K was determined by the Joule effect before experiment, which is  $63.901 \pm 0.030 \mu\text{V mW}^{-1}$ . The enthalpy of dissolution of KCl (spectral purity) in deionized water was measured to be  $17.238 \pm 0.048 \text{ kJ mol}^{-1}$ , which was in good agreement with the value of  $17.241 \pm 0.018 \text{ kJ mol}^{-1}$  from reference [20].

*Syntheses of the complexes.*  $\text{LnCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{mna}$ , and phen were dissolved in a minimal amount of anhydrous ethanol in a mole ratio of 1:3:1, while an alcohol solution of phen and  $\text{H}_2\text{mna}$  was mixed together and alcohol solution of salt was added dropwise to it under electromagnetic stirring. As the salt was added, the mixture was allowed to stand for 40 min. The precipitates were isolated by filtration, washed with distilled water and absolute ethanol, respectively, and dried in vacuum and stored in a desiccator over  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ready to be used.

**Table 1.** Composition analytical data of the complexes Ln(Hmna)<sub>3</sub>(phen)

Ln	Found(calcd), %			
	Ln	C	N	H
La	17.84(17.79)	46.18(46.10)	8.89(8.97)	2.47(2.58)
Ce	17.79(17.89)	45.97(46.04)	8.91(8.95)	2.51(2.58)
Pr	17.88(18.00)	45.86(45.98)	8.87(8.94)	2.46(2.57)
Nd	18.02(18.10)	45.85(45.92)	8.85(8.93)	2.47(2.57)
Sm	19.05(19.13)	45.29(45.34)	8.74(8.82)	2.47(2.54)
Eu	19.20(19.24)	45.24(45.28)	8.77(8.81)	2.48(2.54)
Gd	19.66(19.74)	44.91(45.00)	8.72(8.75)	2.39(2.52)
Tb	19.78(19.84)	44.91(44.94)	8.68(8.74)	2.41(2.52)
Dy	20.20(20.34)	44.58(44.67)	8.60(8.69)	2.38(2.50)
Ho	20.35(20.44)	44.52(44.61)	8.57(8.68)	2.43(2.50)
Er	20.45(20.54)	44.53(44.56)	8.60(8.67)	2.40(2.49)
Tm	20.78(20.83)	44.32(44.39)	8.55(8.63)	2.37(2.49)
Yb	21.20(21.32)	44.03(44.12)	8.46(8.58)	2.39(2.47)
Lu	21.22(21.32)	43.83(43.91)	8.40(8.53)	2.71(2.82)

**Table 2.** Thermoanalytical data of the complexes Ln(Hmna)<sub>3</sub>(phen)

Ln	$\Delta T$ , K	Mass loss, %	
		calcd.	found
La	553–823	79.16	79.9
Ce	548–833	78.01	79.2
Pr	548–828	78.27	78.9
Nd	543–833	78.62	79.4
Sm	543–848	78.01	77.2
Eu	543–848	77.86	78.5
Gd	533–843	77.34	78.1
Tb	548–833	76.68	76.1
Dy	543–833	76.84	77.3
Ho	533–833	76.61	77.4
Er	533–828	76.39	76.0
Tm	538–843	76.23	75.8
Yb	533–833	75.85	76.7
Lu	543–828	75.67	76.4

Note:  $\Delta T$  – temperature range of decomposition of anhydrous complexes to oxides Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

## RESULTS AND DISCUSSION

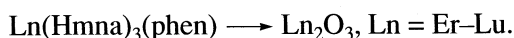
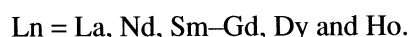
*Elemental analyses.* The composition analytical data were summarized in Table 1. From these values, we could find that the experimental data were consistent with the calculated values and the formula Ln(Hmna)<sub>3</sub>(phen) was determined.

*IR spectra* of the complexes were similar because of their similar structure. The vibration  $\nu(\text{SH})$  around 2410 cm<sup>-1</sup> in the complexes were shifted insignificantly (8–4 cm<sup>-1</sup>) or did not change their position compared to the free ligand, suggesting that the sulfur atom of the complexes was not coordinated to the rare earth ions. The IR spectra of the complexes showed distinct vibrational bands at 1568–1562 and 1314–1308 cm<sup>-1</sup>, which have been assigned as the  $\nu(\text{CN})$  vibrations (thioamide I and II bands) and at 1074–1068 and 655–650 cm<sup>-1</sup>, which were attributed to the  $\nu(\text{CS})$  vibrations (thioamide III and IV bands). The corresponding thioamide bands of the free ligand were at 1562, 1310, 1071 and 650 cm<sup>-1</sup>, respectively. No significant changes have been observed in the thioamide bands, supporting the sulfur atom did not coordinate to the metal ions.

The absorption band of C=O group at 1681 cm<sup>-1</sup> disappeared in the complexes, and the complexes displayed both symmetric and asymmetric stretching vibrations of COO<sup>-</sup> at 1406–1415 and 1535–1547 cm<sup>-1</sup>, respectively. The  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} = 118\text{--}129$  cm<sup>-1</sup> was smaller than that of sodium salt of H<sub>2</sub>mna ( $\Delta\nu = 1603\text{--}1438 = 165$  cm<sup>-1</sup>), which indicated that the carboxyl groups of the complexes were coordinated with the rare earth ions in bidentate chelating coordination mode [21]. In addition, the  $\nu(\text{CC})$  and  $\nu(\text{CN})$  vibration peaks appeared at 1619 and 1588 cm<sup>-1</sup> in 1,10-phenanthroline spectra, were shifted to about 1578 and 1569 cm<sup>-1</sup> in the complexes, respectively, suggesting that the coordinate bonds have formed between the rare earth ions and nitrogen atoms in 1,10-phenanthroline.

*Thermogravimetric analyses.* The thermal decomposition characteristics of the complexes was summarized in Table 2. The thermal behavior of all fourteen complexes was similar. The TG–DTG curves suggested that all the complexes decomposed directly to oxides Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Nd, Sm–Gd, and Dy–Lu), CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> over the range 538–553 to 823–848 K, as evidenced by X-ray powder diffraction analysis of samples obtained by heating small quantities of the complexes at 873 K in an oven. These X-ray patterns were identical to the ones of the respective oxides calcinated at 873 K.

The results suggested that the following schemes of the thermal decomposition of complexes:





**Table 3.** Data of the heat ( $q$ , mJ) and specific heat capability ( $C$ , J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) of the empty cell (I) and the standard substances (II –  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, III – sublimed benzoic acid) at 298.15 K

$q, C$	I	II	III
$q(1)$	3689.151	3825.725	3909.248
$q(2)$	3686.060	3827.302	3912.490
$q(3)$	3687.238	3829.849	3911.858
$q(4)$	3690.008	3827.946	3908.362
$q(5)$	3691.445	3830.873	3912.998
$q(6)$	3691.994	3830.667	3914.650
$q$ (mean $\pm$ SD)	3689.316 $\pm$ 0.495	3828.727 $\pm$ 0.842	3911.601 $\pm$ 0.968
The relative SD	$2.578 \times 10^{-4}$	$2.200 \times 10^{-4}$	$2.476 \times 10^{-4}$
$C$		78.724 $\pm$ 1.377	145.891 $\pm$ 1.003
		79.03 [23]	145.327 [24]

Note: SD =  $[\sum(x_i - \bar{x})^2/(n - 1)]^{1/2}$ .

The molar specific heat capacities of the complexes were measured according to reference [22] (measuring 6 times for each sample), and their molar specific heat capacities are calculated from the data in Table 3 and presented in Table 4.

**Table 4.** Data of the molar specific heat capacities of the complexes Ln(Hmna)<sub>3</sub>(phen) at 298.15 K

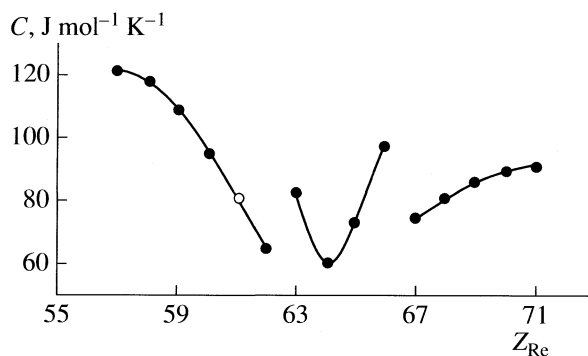
Ln	$m, g$	$q$ (mean $\pm$ SD), mJ	$C$ (mean $\pm$ SD), J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
La	2.34302	3845.262 $\pm$ 2.010	122.10 $\pm$ 0.52
Ce	2.05824	3821.943 $\pm$ 2.389	118.21 $\pm$ 0.67
Pr	1.98795	3807.618 $\pm$ 3.422	109.17 $\pm$ 0.93
Nd	2.14017	3800.052 $\pm$ 2.985	94.92 $\pm$ 0.77
Sm	1.86537	3756.579 $\pm$ 2.731	66.15 $\pm$ 0.82
Eu	1.89932	3774.452 $\pm$ 1.391	82.23 $\pm$ 0.51
Gd	2.11560	3759.467 $\pm$ 2.852	60.83 $\pm$ 0.75
Tb	1.85236	3763.067 $\pm$ 2.749	73.04 $\pm$ 0.83
Dy	1.89652	3790.888 $\pm$ 1.685	98.25 $\pm$ 0.57
Ho	2.00965	3771.389 $\pm$ 2.177	74.92 $\pm$ 0.64
Er	2.12541	3783.010 $\pm$ 2.149	80.87 $\pm$ 0.60
Tm	2.29838	3797.351 $\pm$ 1.788	86.23 $\pm$ 0.49
Yb	1.99243	3787.097 $\pm$ 2.561	90.03 $\pm$ 0.73
Lu	2.19735	3798.770 $\pm$ 1.990	91.38 $\pm$ 0.55

The molar specific heat capacities of the Ln(III) complexes  $c$  are plotted against the atomic numbers of lanthanide  $Z_{RE}$  (figure), presenting an obvious “tripartite effect”, suggest that a certain amount of covalent character existed in the bond of Ln<sup>3+</sup> and ligands, according with nephelauxetic effect of 4f electrons of rare earth ions.

The curve shows the “tripartite effect” of rare earth, suggesting that a certain amount of covalence is present in the chemical bonds between Ln<sup>3+</sup> and ligands, which is caused by the incomplete shield of 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup> orbital to 4f electrons. The experimental result is in agreement with the nephelauxetic effect of 4f electrons of rare earth.

## CONCLUSIONS

In summary, we have prepared successfully fourteen Ln(III) complexes with 2-mercaptocotinic acid



The molar special heat capacities of complexes against  $Z_{Re}$ .

and 1.10-phenanthroline. IR analyses of the complexes indicated that the  $\text{Ln}^{3+}$  coordinated with the oxygen atoms of  $\text{H}_2\text{mna}$  and the nitrogen atoms of the phen. Thermogravimetric analyses results revealed that the complexes decomposed directly to oxides  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm-Gd, and Dy-Lu}$ ),  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  and  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  in one step. The molar specific heat capacities of the complexes  $C$  against the atomic numbers of lanthanide  $Z_{\text{RE}}$  presented an obvious "tripartite effect", which witnessed the existence of certain covalent character in the bond of  $\text{Ln}^{3+}$  and ligands, according to Nephelauxetic effect of  $4f$  electrons of rare earth ions.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported from the NNSF of China (Grant Nos. 20471047 and 20771089), NNSF of Shaanxi Province (Grant Nos. 2007B02), Shaanxi Physico-chemical Key Laboratory and Shaanxi key Laboratory of Chemical Reaction Engineering.

#### REFERENCES

1. Y. P. Zou, X. J. Jia and Y. X. Yang, *Chin. Rare Earths* **17**, 34 (1996).
2. Z. Yang, L. F. Wang and J. G. Wu, *Chin. Sci. Bull.* **38**, 124 (1992).
3. W. M. Mo, J. Xue, B. X. Hu and L. N. Bao, *Chin. J. Spectro. Lab.* **21**, 677 (2004).
4. L. E. Jacobson, A. J. Dame, J. S. Pyrek and M. K. Jacobson, *Biochimie* **77**, 394 (1995).
5. B. Ditrich, J. P. Sauvage, *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **28**, 189 (1989).
6. R. Ziessel, A. Harriman, J. Suffert, *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 2509 (1997).
7. H. Sakurai, H. Tamura, K. Okatani, *J. Biochem. Biophys. Res. Commun.* **206**, 133 (1995).
8. K. A. Idriss, M. S. Saleh, M. S. Seleim and E. Y. Hashem, *J. Solut. Chem.* **22**, 469 (1993).
9. E. W. Ainscough, A. M. Brodie, R. K. Coll, T. G. Kotch, A. J. Lees, A. J. A. Mair and J. M. Waters, *J. Organomet. Chem.* **517**, 173 (1996).
10. M. S. Abu-Bakr, *Indian J. Chem.* **35**, 69 (1996).
11. F. N. Rein and H. E. Toma, *Polyhedron* **17**, 1439 (1998).
12. L. Armijo and V. Arancibia, *Anal. Chim. Acta*, **298**, 91 (1994).
13. S. Marchal, V. Moreno, G. Aullon, S. Alvarez, M. Quiros, M. F. Bardia and X. Salans, *Polyhedron* **18**, 3675 (1999).
14. K. Nomiya, S. Takahashi and R. Noguchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2091 (2000).
15. K. Nomiya, R. Noguchi, T. Shigeta, Y. Kondoh, K. Tsuda, K. Ohsawa, N. C. Kasuga and M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 1143 (2000).
16. S. M. O. Quintal, H. I. S. Nogueira, V. Felix and M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 4479 (2002).
17. I. Tsyba, B. Bun-kit Mui, R. Bau, R. Noguchi, and K. Nomiya, *Inorg. Chem.* **42**, 8028 (2003).
18. L. Zhang, H. X. Zhang, C. L. Chen, L. R. Deng and B. S. Kang, *Inorg. Chim. Acta* **355**, 49 (2003).
19. M. Ji, M. Y. Liu, S. L. Gao and Q. Z. Shi, *Instrumentation Sci. Technol.* **29**, 53 (2001).
20. V. K. Marthada, *J. Res. NBS Standards.* **85**, 1495 (1980).
21. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley, N.Y., 1997).
22. H. G. Ge, B. J. Jiao, Q. Shuai, M. Y. Liu, S. P. Chen, R. Z. Hu and S. L. Gao, *Chin. J. Chem.* **23**, 1495 (2005).
23. N. Tang, H. L. Zhu and M. Y. Tan, *Acta Chim. Sinica* **49**, 42 (1991).
24. S. P. Chen, Y. X. Ren and B. J. Jiao, *Chin. J. Chem.* **21**, 1414 (2003).

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:539.194

### ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ В РЕАКЦИЯХ $RO_2^{\cdot}$ С С–Н–СВЯЗЯМИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2009 г. А. Ф. Шестаков, Е. Т. Денисов, Н. С. Емельянова, Т. Г. Денисова

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

E-mail: det@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.02.2008 г.

Методом функционала плотности проведен расчет энергии и геометрии переходного состояния реакций этилпероксильного радикала с этаном, этиловым спиртом (его  $\alpha$ - и  $\beta$ -С–Н–связями), ацетоном, бутаном-2 и ацетальдегидом. Показано, что для всех этих реакций (кроме  $EtO_2^{\cdot} + \alpha$ -С–Н–связь этанола) реакционный центр С...Н...О имеет почти линейную конфигурацию (угол  $\varphi = 176 \pm 2^\circ$ ; полярное взаимодействие отражается только на межатомном расстоянии  $r^{\neq}(C...O)$ ). Установлено, что в случае реакции  $EtO_2^{\cdot}$  с  $\alpha$ -С–Н–связью этанола именно водородная связь О–Н...О, образующаяся в переходном состоянии, обуславливает конфигурацию реакционного центра с углом  $\varphi(C...H...O) = 160^\circ$ . Полученные результаты использованы для оценки методом модели пересекающихся парабол межатомных расстояний  $r^{\neq}(C...H)$  и  $r^{\neq}(O...H)$  в переходном состоянии и вклада полярного взаимодействия в энергию активации реакций пероксильных радикалов с альдегидами и кетонами.

В реакциях алкильных радикалов с С–Н–связями углеводородов в переходном состоянии (ПС) реализуется линейный реакционный центр С...Н...С с углом  $\varphi(C...H...C)$ , близким к  $180^\circ$  ( $\varphi = 176^\circ$ – $179^\circ$ ) [1]. Практически линейный реакционный центр С...Н...О образуется и в реакциях пероксильного радикала с С–Н–связью углеводородов ( $\varphi = 176^\circ$  в реакции  $EtO_2^{\cdot}$  с EtH) [2]. Но в реакции  $RO_2^{\cdot}$  с  $\alpha$ -С–Н–связью этанола реакционный центр приобретает явно нелинейную конфигурацию с углом  $\varphi = 160^\circ$  по данным расчета, выполненного методом V3LYP с использованием базиса 6-31G [2]. Реакция  $EtO_2^{\cdot}$  с  $\alpha$ -С–Н–связью этанола имеет два существенных отличия от реакции  $EtO_2^{\cdot}$  с EtH. Во-первых, в ПС реакции  $EtO_2^{\cdot} + MeCH_2OH$  образуется водородная связь между О–Н-группой и кислородом реакционного центра [2]. Во-вторых, в ПС реакции  $RO_2^{\cdot} +$  спирт возникает электростатическое взаимодействие полярной О–Н-группы с полярным центром С...Н...О. Какое из этих двух взаимодействий является доминирующим в образовании нелинейного реакционного центра в последней реакции? Для ответа на этот вопрос был предпринят квантово-химический расчет ПС реакций  $RO_2^{\cdot}$  с рядом полярных молекул, обладающих высоким дипольным моментом  $\mu$ . В качестве таких соедине-

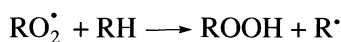
ний мы выбрали ацетон ( $\mu = 2.88$  D), метилэтилкетон ( $\mu = 2.78$  D) и ацетальдегид ( $\mu = 2.75$  D) [3]. Вычислены как геометрические характеристики ПС (межатомные расстояния и углы), так и энергетические (энтальпия реакции  $\Delta H$  и энергия активации  $E$ ). Результаты сопоставлены с экспериментальными данными и использованы для создания алгоритма расчета межатомных расстояний в ПС реакций пероксильных радикалов с карбонильными соединениями по экспериментальным данным.

#### МЕТОДЫ РАСЧЕТА

*Квантово-химический расчет.* Для теоретического исследования влияния полярного эффекта на геометрию ПС в реакциях отрыва атома Н пероксильными радикалами от С–Н–связей спиртов и карбонильных соединений мы выбрали реакции этилпероксильного радикала с этанолом, ацетоном, метилэтилкетонем и ацетальдегидом. Реакцией сравнения служила реакция  $EtO_2^{\cdot}$  с EtH. Геометрия стационарных точек на поверхности потенциальной энергии системы находилась в результате оптимизации гибридным методом функционала V3LYP с использованием базиса 6-31G\* с помощью программы GAUSSIAN 03 [4]. Полученные геометрические параметры использовались для расчета энергии системы методом V3LYP с использованием базиса 6-311++G\*\* и учетом энергии нулевых колебаний в гармоническом приближении на уровне V3LYP/6-31G\*. При наличии

открытых оболочек у молекулярной системы во всех случаях использовался неограниченный метод UB3LYP. Энтальпия и энергия активации реакции при 298 К находились из статистических сумм в модели гармонический осциллятор – жесткий ротатор.

*Модель пересекающихся парабол (МПП).* В рамках МПП [5–7] элементарный акт реакции



рассматривается как результат пересечения двух потенциальных кривых, одна из которых описывает валентное колебание атакуемой С–Н-связи RH, а другая – О–Н-связи образующегося ROOH. Валентное колебание атомов вдоль валентной связи рассматривается как гармоническое. Реакция характеризуется [5–7]: 1) *классической энтальпией*

$$\Delta H_e = D_{\text{R-H}} - D_{\text{ROO-H}} + 0.5hN_A(v_{\text{R-H}} - v_{\text{ROO-H}}),$$

где последний член представляет собой разность энергий нулевых колебаний С–Н-связи в RH и О–Н-связи в образующемся ROOH,  $h$  и  $N_A$  – постоянная Планка и число Авогадро соответственно; 2) *классическим потенциальным барьером*

$$E_e = E + 0.5hN_A(v_{\text{AO-H}} - 0.5RT),$$

где энергия активации оценивается по формуле Аррениуса ( $E = RT \ln(A_{\text{C-H}}/k)$ ); 3) *предэкспоненциальным множителем*  $A_{\text{C-H}}$  в расчете на одну реагирующую С–Н-связь и *константой скорости реакции*  $k$ ; 4) коэффициентом  $\alpha = v_{\text{AO-H}}/v_{\text{ROO-H}}$ ; 5) параметром  $b$ , где  $2b^2$  – *силовая постоянная* атакуемой С–Н-связи; 6) суммарным растяжением  $r_e$  атакуемой и образующейся связей реагирующих RH и ROOH в ПС.

Для реакций  $\text{RO}_2^\bullet + \text{RH}$  эти параметры имеют следующие значения:  $\alpha = 0.814$ ,  $0.5hN_A v_{\text{C-H}} = 17.4$  кДж/моль,  $0.5hN_A \Delta v = -3.8$  кДж/моль,  $b = 37.43 \times 10^{10}$  (кДж/моль) $^{1/2}$  м $^{-1}$ ,  $A_{\text{C-H}} = 10^8$  л/моль с [6, 7], а  $\Delta H = D_{\text{R-H}} - D_{\text{ROO-H}}$ . Параметры  $\alpha$ ,  $b$ ,  $r_e$ ,  $\Delta H_e$  и  $E_e$  связаны в МПП уравнением:

$$br_e = E_e^{1/2} + \alpha(E_e - \Delta H_e)^{1/2}. \quad (1)$$

Для реакций одного класса параметры  $\alpha$ ,  $b$  и  $r_e$  – постоянные величины. Параметр  $br_e$  позволяет вычислить *классический потенциальный барьер термонеutralной реакции*  $E_{e0}$  рассматриваемого класса реакций:

$$E_{e0}^{1/2} = br_e/(1 + \alpha). \quad (2)$$

При вычислении  $\Delta H$  использовались следующие значения энергий диссоциации связей (кДж/моль) [8]:  $D(\text{Et-H}) = 422.0$ ,  $D(\text{MeCH}(\text{OH})-\text{H}) = 399.8$ ,  $D(\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{H}) = 422.0$ ,  $D(\text{AcCH}_2-\text{H}) = 411.8$ ,  $D(\text{AcCH}(\text{HMe})-\text{H}) = 392.6$ ,  $D(\text{EtC}(\text{O})\text{CH}_2-\text{H}) = 411.8$ ,

$D(\text{Ac-H}) = 373.8$ ,  $D(\text{EtOO-H}) = 365.5$ . Энергию активации вычисляли через константу скорости реакции  $k$ :  $E = RT \ln(n_{\text{C-H}} A_{\text{C-H}}/k)$ , где  $n_{\text{C-H}}$  – число эквивалентных С–Н-связей, атакуемых пероксильным радикалом. При отсутствии экспериментальных данных энергия активации вычислялась по МПП через классическую энтальпию реакции  $\Delta H_e$ , если для данного класса реакции известен параметр  $br_e$ , по уравнениям [7]:

$$E_e^{1/2} = 2.96br_e \times \quad (3)$$

$$\times \{1 - 0.814 \times (1 - 0.37(br_e)^{-2} \Delta H_e)^{1/2}\},$$

$$E = E_e - 17.4 + 0.5RT. \quad (4)$$

Межатомные расстояния  $r^\ddagger(\text{C}\dots\text{H})$  и  $r^\ddagger(\text{O}\dots\text{H})$  в ПС вычислялись по формулам МПП [2]:

$$r^\ddagger(\text{C}\dots\text{H}), \text{ м} = 1.092 \times 10^{-10} + \beta b^{-1} E_e^{1/2}, \quad (5)$$

$$r^\ddagger(\text{O}\dots\text{H}), \text{ м} = 0.967 \times 10^{-10} + \alpha \beta b^{-1} (E_e - \Delta H_e)^{1/2}, \quad (6)$$

где  $\beta = r^\ddagger(\text{C}\dots\text{O})$  (кв. химия)/ $r_e$  – коэффициент, приводящий удлинение связей, вычисленное по МПП ( $r_e$ ), к величине, которую дает метод функционала плотности,  $1.092 \times 10^{-10}$  м – длина атакуемой С–Н-связи,  $0.967 \times 10^{-10}$  м – длина О–Н-связи в образующемся гидропероксиде [3]. Вклад полярного взаимодействия  $\Delta E_\mu$  в энергию активации реакции вычислялся по формуле [6]:

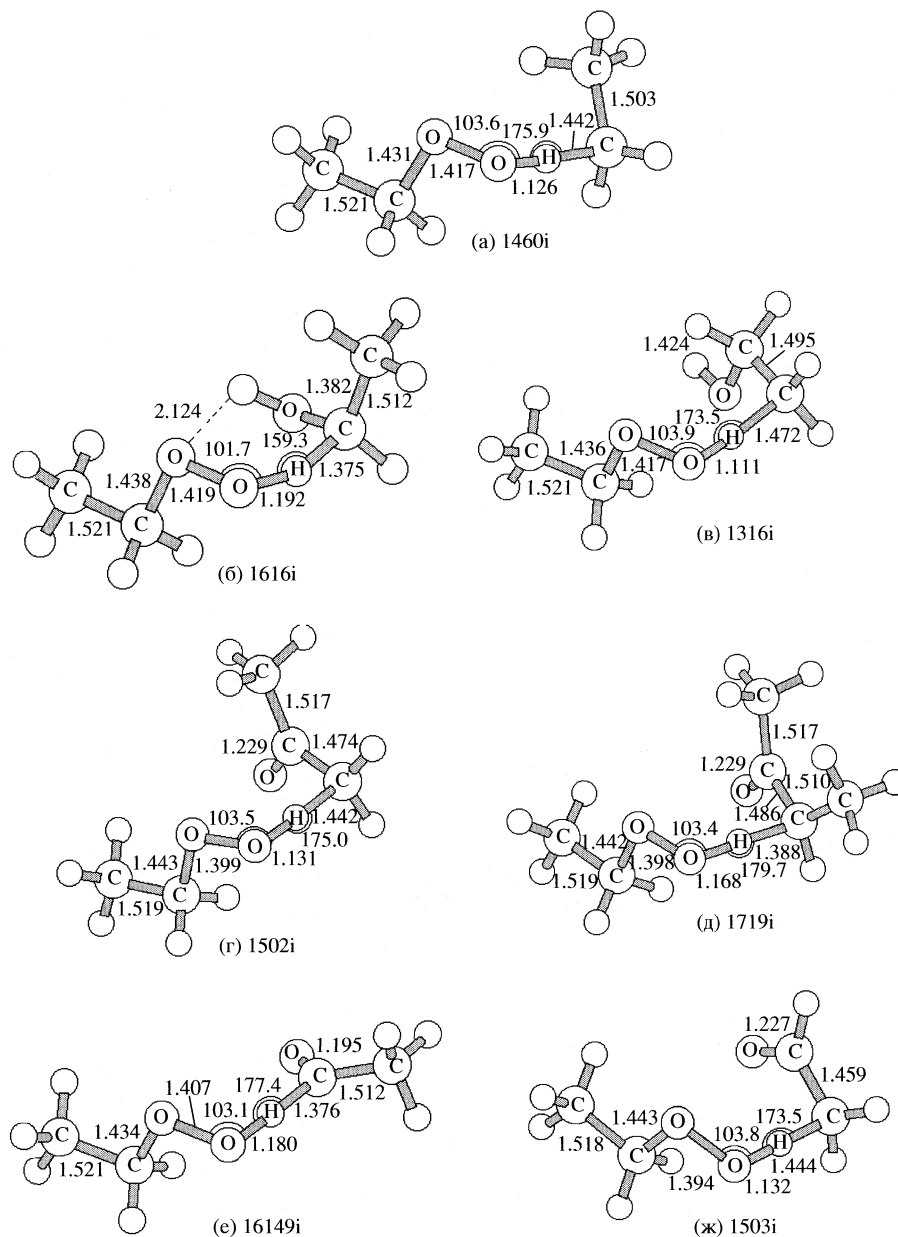
$$\Delta E_\mu = E_{e0}(\text{R}_\mu\text{H}) - E_{e0}(\text{RH}), \quad (7)$$

где  $E_{e0}(\text{R}_\mu\text{H})$  и  $E_{e0}(\text{RH})$  – классический потенциальный барьер термонеutralной реакции пероксильного радикала с полярным соединением и неполярным углеводородом.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Геометрия переходного состояния.* Для теоретического исследования методом функционала плотности (МФП) были выбраны следующие реакции этилпероксильных радикалов с С–Н-связями этана и полярных соединений:





Геометрия переходного состояния (ПС) в реакциях (а)–(ж). Частоты мнимых колебаний в ПС даны в  $\text{см}^{-1}$ .



Полученные результаты отражены на рисунке и в табл. 1. Из рисунка видно, что во всех случаях, кроме реакции (б), угол  $\phi(\text{O}\dots\text{H}\dots\text{C})$  близок к  $180^\circ$ , несмотря на различную ориентацию полярного заместителя в субстрате и пероксигруппы в  $\text{EtO}_2^\bullet$ . Поэтому причиной нелинейности фрагмента  $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{C}$  в ПС реакции (б) является именно образование водородной связи между гидроксильной группой субстрата и атомом О пероксигруппы. При этом проис-

ходит также и дополнительное удлинение расстояния  $\text{O}\dots\text{H}$  в ПС. Это видно из общей корреляции величины энергии активации  $E$  с расстоянием  $\text{O}\dots\text{H}$ . Все ПС в рассмотренных реакциях оказываются ранними, но с уменьшением энергии активации увеличивается и расстояние  $\text{O}\dots\text{H}$  (см. табл. 1). Однако для реакции (б) оно оказывается даже больше, чем для реакции (е) с наименьшей величиной  $E$ . Из рисунка видно, что наблюдается антибатность изменения расстояний  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{O}-\text{H}$  в ПС. Сумма этих расстояний постоянна ( $r^\ddagger(\text{C}-\text{H}) + r^\ddagger(\text{O}-\text{H}) = (2.567 \pm 0.009) \times 10^{-10}$  м), в то время как по отдельности

**Таблица 1.** Теоретические и экспериментальные характеристики реакций

Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль		$E$ , кДж/моль		$\mu$ (ПС), D
	(теор.)	(эксп.)	(теор.)	(эксп.)	
(а)	76	56	82	67	2.23
(б)	46	34	42	51	0.96
(в)	82	56	84	67	2.94
(г)	28	46	57	63	0.78
(д)	54	27	71	47	1.32
(е)	28	8	35	33	1.98
(ж)	49	56	71	67	1.92

Примечание. Для реакций (а), (г)–(е) – расчет по МПП; для (в) и (ж) – расчет по МПП без учета полярного взаимодействия.

они меняются в значительных пределах ( $\pm 0.07 \times 10^{-10}$  м). Вместе с тем, с увеличением  $r^{\neq}(\text{O}-\text{H})$  растет крутизна активационного барьера и соответственно частота мнимого колебания в ПС.

В табл. 1 энтальпии и энергии активации, вычисленные МФП, сопоставлены с экспериментальными или вычисленными по методу МПП (формулы (3), (4)). В целом, эти величины удовлетворительно согласуются друг с другом: среднее расхождение между  $E$ (расчет) и  $E$ (опыт) составляет 10 кДж/моль, а между  $\Delta H$ (расчет) и  $\Delta H$ (опыт) – 16 кДж/моль. Теоретические значения  $\Delta H$ , как правило, завышены по отношению к экспериментальным. Исключение составляет случай атаки  $\text{EtO}_2^{\bullet}$  на C–H-связь метильной группы по соседству с карбонильной группой, где имеет место обратное соотношение. В этом случае, видимо, при расчете происходит переоценка эффекта сопряжения между однократно занятой орбиталью радикального центра и  $\pi$ -связью карбонильной группы.

**Реакция (а).** Ее энтальпия  $\Delta H = D_{\text{Et-H}} - D_{\text{EtOO-H}} = 56.5$  кДж/моль,  $\Delta H_e = 52.7$  кДж/моль. Энергия активации  $E$ , вычисленная по методу МПП с использованием параметра  $br_e = 13.62$  (кДж/моль) $^{1/2}$  [7], равна 67.3 кДж/моль.

**В реакции (б)** атакуется  $\alpha$ -C–H-связь этанола. Энтальпия реакции  $\Delta H = 34.3$  кДж/моль. Энергия активации вычислялась по уравнению Аррениуса через константу скорости реакции  $\text{RO}_2^{\bullet} + \text{MeCH}_2\text{OH}$  ( $k = 1.93$  л/(моль с),  $T = 333$  К, [9]):  $E = RT \ln(2 \times 10^8 / 1.93) = 51.1$  кДж/моль.

**Для реакции (в)** экспериментальные данные отсутствуют, и для нее  $\Delta H$  и  $E$  предполагались такие же, как и для реакции (а).

**Реакция (г).** Экспериментальных данных для такой реакции нет, но известны константы скорости

реакций  $\text{RO}_2^{\bullet}$  с циклогексаноном [9]. Вычисленный по этим данным параметр  $br_e = 12.98$  (кДж/моль) $^{1/2}$ . Используем это значение для расчета  $E$  реакции (г), энтальпия которой  $\Delta H = 46.3$  кДж/моль и  $\Delta H_e = 42.5$  кДж/моль. Вычисленная по формуле (3) энергия  $E_e = 74.7$  кДж/моль и  $E = 58.6$  кДж/моль (близка к вычисленной МФП, см. табл. 1).

**Реакция (д).** Энтальпия этой реакции равна 27.1 кДж/моль. Энергию активации вычисляем по методу МПП (формулы (3)–(4) с параметром  $br_e = 12.98$  (кДж/моль) $^{1/2}$ , характерным для реакций алкилпероксильных радикалов с кетонами (см. выше), и получаем  $E = 47.2$  кДж/моль.

**Реакция (е).** Энтальпия этой реакции  $\Delta H_e = 8.3$  кДж/моль,  $\Delta H_e = 4.5$  кДж/моль и параметр  $br_e = 12.52$  (кДж/моль) $^{1/2}$  (вычислен по данным [9]). Используя этот параметр, получаем  $E_e = 49.2$  кДж/моль и  $E = 36.9$  кДж/моль. Это значение  $E$  очень близко к величине  $E = 34.8$  кДж/моль, вычисленной МФП (см. табл. 1). В других случаях теоретические и экспериментальные значения  $E$  существенно расходятся. Для реакции (ж) экспериментальные данные отсутствуют. Если не принимать в расчет полярный эффект, то для этой реакции  $\Delta H$  и  $E$  должны быть близки к таковым для реакции (а).

Информацию о ПС дополняет рассмотрение его дипольного момента (см. табл. 1). Дипольный момент ПС реакции (а) составляет 2.23 D, что близко к среднему значению (2.36 D) дипольных моментов  $\mu(\text{EtO}_2^{\bullet}) = 2.91$  D и  $\mu(\text{EtOOH}) = 1.81$  D. При наличии полярной группы в реагенте ( $R_{\mu}\text{H}$ ) дипольный момент ПС будет зависеть от взаимной ориентации реакционного центра и полярной группы. При параллельной ориентации диполей  $\mu(\text{ПС}) \approx \mu(\text{EtO}_2^{\bullet}) + \mu(R_{\mu}\text{H})$ , а при антипараллельной  $\mu(\text{ПС}) \approx \mu(\text{EtO}_2^{\bullet}) - \mu(R_{\mu}\text{H})$ . Дипольный момент этанола (вычисленный)  $\mu(\text{EtOH}) = 1.56$  D. Отсюда вычисляем предельные значения  $\mu(\text{ПС})$

для реакций  $\text{EtO}_2^{\bullet}$  с этанолом:  $\mu(\text{ПС})_{\text{min}} = 0.67$  D и  $\mu(\text{ПС})_{\text{max}} = 3.79$  D. С этим согласуются величины  $\mu(\text{ПС})$  реакций (б) и (в). В ПС реакции (б) ориентация дипольных моментов O–O- и O–H-групп задается внутримолекулярной водородной связью, дипольные моменты в циклическом ПС частично компенсируют друг друга, и  $\mu(\text{ПС}) = 0.96$  D. В ПС реакции (в), наоборот, сохраняется свободное вращение полярных групп, ориентация которых близка к параллельной, и в результате  $\mu(\text{ПС}) = 2.94$  D. Дипольный момент карбонильных групп значительно больше, чем спиртовых (см. выше), а карбонильная группа находится в непосредственной близости от реакционного центра. В таком случае минимум энергии электростатического взаимодействия будет наблюдаться при антипараллельной ориентации групп-диполей. И, действи-

тельно, во всех случаях реакций  $\text{EtO}_2^\bullet$  с карбонильными соединениями выполняется неравенство  $\mu(\text{ПС}) < \Sigma\mu(\text{реагенты})$  (см. табл. 1). Наибольшее значение  $\mu(\text{ПС})$  получено для реакции (е), где в ПС имеется только одна степень свободы вращения вокруг O–O-связи.

Расчет по МПП межатомных расстояний в ПС реакций  $\text{RO}_2^\bullet$  с карбонильными соединениями. Выполненные в настоящей работе квантово-химические расчеты ПС реакций пероксильных радикалов с карбонильными соединениями в сочетании с методом МПП позволяют получить простые уравнения для расчета межатомных расстояний в ПС таких реакций. Как было показано ранее в нашей работе [1], межатомное расстояние  $r^\ddagger(\text{X}\dots\text{H}\dots\text{Y})$  в реакции отрыва  $\text{X}^\bullet + \text{HY}$  постоянно для всех реакций одного класса при условии:  $0 < E < \Delta H_e$ . К одному классу относятся реакции с одним реакционным центром  $\text{X}\dots\text{H}\dots\text{Y}$  и постоянными параметрами:  $b$ ,  $r_e$  и  $\alpha$ . В зависимости от значений  $\Delta H$  и  $E$  меняются в ПС от одной реакции к другой межатомные расстояния  $r^\ddagger(\text{X}\dots\text{H})$  и  $r^\ddagger(\text{Y}\dots\text{H})$ , а расстояние  $r^\ddagger(\text{X}\dots\text{Y})$  сохраняется постоянным. Для расчета таких расстояний используются межатомные расстояния  $r_{\text{X-H}}$  и  $r_{\text{Y-H}}$  в молекулах и удлинение этих связей в ПС. Чтобы привести межатомные расстояния, вычисленные методом МПП, к  $r^\ddagger(\text{X}\dots\text{H})$  и  $r^\ddagger(\text{Y}\dots\text{H})$ , вычисленным по квантово-химическому расчету, используется корреляционный коэффициент  $\beta = r^\ddagger(\text{X}\dots\text{Y})$  (МФП)/ $r_e$  (МПП).

В табл. 2 приведены величины  $\Delta r^\ddagger(\text{C}\dots\text{O})$  (МФП),  $r_e$  и  $\beta$  реакций  $\text{RO}_2^\bullet$  с карбонильными соединениями. Удлинение связей в ПС  $\Delta r^\ddagger(\text{C}\dots\text{O})$  вычислялось как алгебраическая сумма:  $\Delta r^\ddagger(\text{C}\dots\text{O}) = \Delta r^\ddagger(\text{C}\dots\text{H}) - r_{\text{C-H}} + \Delta r^\ddagger(\text{O}\dots\text{H}) - r_{\text{O-H}}$ . Параметр  $r_e$  вычислялся из параметра  $br_e$ , который рассчитывался по уравнению (1) по экспериментальным данным. Коэффициенты  $\beta$  для реакций  $\text{RO}_2^\bullet$  с кетонами и альдегидами, как мы видим, несколько выше коэффициента  $\beta$  в реакциях  $\text{RO}_2^\bullet$  с углеводородами [2]. Полученные параметры позволяют вычислить межатомные расстояния  $r^\ddagger(\text{C}\dots\text{H})$  и  $r^\ddagger(\text{O}\dots\text{H})$  в ПС по экспериментальным значениям  $\Delta H$  и  $E$  (см. уравнения (5) и (6)). Результаты такого расчета представлены в табл. 3 и 4. Погрешность в оценке  $\Delta r^\ddagger(\text{C}\dots\text{O})$  составляет  $\pm 0.015 \times 10^{-10}$  м [1]. Выполненный в настоящей работе расчет межатомных расстояний  $r^\ddagger(\text{C}\dots\text{H})$  и  $r^\ddagger(\text{O}\dots\text{H})$  в ПС реакций пероксильных радикалов с карбонильными соединениями устраняет неточность аналогичного расчета, допущенную в работе [29].

Вклад полярного взаимодействия в энергию активации. МПП позволяет вычислить по экспериментальным данным вклад в энергию активации взаимодействия полярных групп с полярным

Таблица 2. Геометрические параметры и коэффициенты  $\beta$  для рассмотренных реакций

Реакция	$\varphi, ^\circ$	$r^\ddagger(\text{C}\dots\text{O}) \times 10^{10}, \text{ м}$	$\Delta r^\ddagger(\text{C}\dots\text{O}) \times 10^{10}, \text{ м}$	$r_e \times 10^{10}, \text{ м}$	$\beta$
(а)	175.9	2.568	0.509	0.364	1.40
(б)	159.3	2.567	0.508	0.364	1.40
(в)	173.5	2.583	0.524	0.364	1.44
(г)	175.0	2.573	0.514	0.341	1.51
(д)	179.7	2.556	0.497	0.341	1.43
(е)	177.4	2.556	0.497	0.333	1.49
(ж)	173.5	2.576	0.517	0.364	1.42

реакционным центром (уравнение (7)). Для такого расчета необходимо вычислить  $E_{e0}$  для данного класса реакций и выбрать реакцию сравнения, где реагент не имеет полярной группы, но во всем остальном идентичен полярному реагенту. Такими реакциями сравнения служили следующие три класса реакций:  $\text{RO}_2^\bullet + \text{R}^1\text{H}$  ( $E_{e0} = 56.4$  кДж/моль),  $\text{RO}_2^\bullet + \text{R}^2\text{H}$  ( $E_{e0} = 70.3$  кДж/моль),  $\text{RO}_2^\bullet + \text{R}^3\text{H}$  ( $E_{e0} = 62.3$  кДж/моль, где  $\text{R}^1\text{H}$  – алифатический углеводород,  $\text{R}^2\text{H}$  – олефин, у которого  $\text{RO}_2^\bullet$  атакует  $\alpha$ -C–H-связь и  $\text{R}^3\text{H}$  – алкилароматический углеводород, у которого атакуется  $\alpha$ -C–H-связь [7]. Поскольку в молекуле кетона  $\text{RC}(\text{O})\text{CH}_2\text{R}$  атакуется  $\alpha$ -C–H-связь, то в этом случае, как и при атаке радикала на  $\text{R}^2\text{H}$  и  $\text{R}^3\text{H}$ , возникает  $\pi$ -эффект [6]. Он заключается в том, что  $\pi$ -электроны карбонильной группы повышают электронную плотность на реакционном центре и тем самым повышают  $E_{e0}$  [30]. Поэтому для корректного расчета  $\Delta E_\pi$  в реакциях  $\text{RO}_2^\bullet$  с кетонами мы вычислили  $E_{e0}$  с учетом этого эффекта. Поправка на  $\pi$ -эффект в реакциях с кетонами была введена следующим образом. Упомянутое выше взаимодействие в ПС увеличивает  $E_{e0}$  на  $\Delta E_\pi$ , а в радикале оно стабилизирует его, снижая энергию диссоциации C–H-связи. Величина  $E_{e0}(\text{RO}_2^\bullet + \text{R}^1\text{H}) = 56.4$  кДж/моль, а  $E_{e0}(\text{RO}_2^\bullet + \text{R}^2\text{H}) = 62.3$  кДж/моль и  $\Delta E_\pi = 5.9$  кДж/моль. С другой стороны,  $D(\text{Me}_2\text{CH-H}) = 412$  кДж/моль, а в этилбензоле  $D(\text{PhMeCH-H}) = 364.1$  кДж/моль [3], и энергия стабилизации радикала  $\text{PhMeCH}^\bullet$  составляет  $\Delta D_\pi = 412 - 364.1 = 47.9$  кДж/моль. В кетонах  $D(\text{AcRCH-H}) = 392.6$  кДж/моль и  $\Delta D_\pi = 412 - 392.6 = 19.4$  кДж/моль. Предположив симбатность между  $\Delta E_\pi$  и  $\Delta D_\pi$ , получаем, что  $E_{e0}(\text{RO}_2^\bullet + \text{кетон без полярного взаимодействия}) = 56.4 + 5.9 \times (19.4/47.9) = 58.8$  кДж/моль. Это значение  $E_{e0}$  использовалось для вычисления  $\Delta E_\mu$  в реакциях  $\text{RO}_2^\bullet$  с кетонами.

Таблица 3. Геометрические и энергетические (кДж/моль) параметры ПС реакций пероксильных радикалов с кетонами

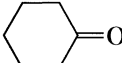
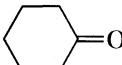
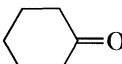
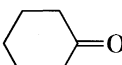
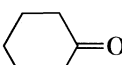
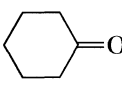
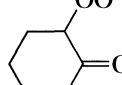
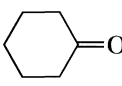
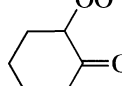
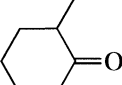
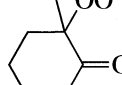
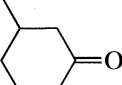
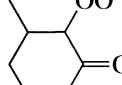
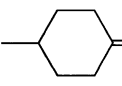
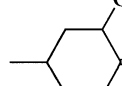
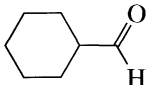
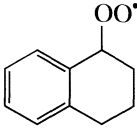
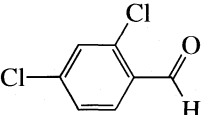
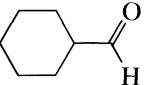
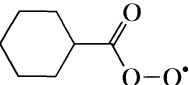
Кетон	$RO_2^\bullet$	$\Delta H_e$	$E_e$	$r_{C-H}^\ddagger \times 10^{10}, \text{ м}$	$r_{O-H}^\ddagger \times 10^{10}, \text{ м}$	$E_{e0}$	Литература
	$Me_3CO_2^\bullet$	31.7	65.0	1.400	1.146	49.5	10
	$PhCMe_2O_2^\bullet$	31.7	68.3	1.408	1.155	52.9	11
	$PhCH_2O_2^\bullet$	24.8	62.9	1.395	1.159	51.1	11
	$CHCl_2CCl_2O_2^\bullet$	-21.3	48.4	1.358	1.227	57.5	11
	$CCl_3CCl_2O_2^\bullet$	-22.8	47.7	1.356	1.228	57.3	11
$[Me_2CH]_2CO$	$Me_3CO_2^\bullet$	21.4	66.0	1.402	1.175	55.9	12
$PhC(O)CH_2Ph$	$PhCMe_2O_2^\bullet$	-6.1	57.5	1.382	1.215	60.2	13
$PhCH_2COCH_2Ph$	$PhCMe_2O_2^\bullet$	-6.1	59.9	1.388	1.220	62.6	13
$AcCH_3$	$AcC(O_2^\bullet)H_2$	38.2	70.6	1.413	1.144	51.6	14
$AcCH_2Me$	$AcC(O_2^\bullet)HMe$	19.0	66.2	1.403	1.181	57.2	15
$AcCH_2Me$	$AcC(O_2^\bullet)HMe$	19.0	66.2	1.403	1.181	57.3	16
$Ac(CH_2)_2Me$	$AcCH(O_2^\bullet)CH_2Me$	23.6	68.2	1.407	1.175	57.0	17
$(MeCH_2)_2CO$	$EtC(O)CH(O_2^\bullet)Me$	22.9	66.7	1.404	1.173	55.9	18
$[Me(CH_2)_3]_2CO$	$BuC(O)CH(O_2^\bullet)Pr$	22.2	66.2	1.403	1.173	55.7	18
$[Me(CH_2)_4]_2CO$	$BuCH_2C(O)CH(O_2^\bullet)Bu$	22.2	67.2	1.405	1.176	56.7	18
$EtCO(CH_2)_6Me$	$EtC(O)CH(O_2^\bullet)(CH_2)_5Me$	22.2	67.2	1.405	1.176	56.7	18
$Ac(CH_2)_7Me$	$MeCOCH(O_2^\bullet)(CH_2)_6Me$	22.2	65.4	1.401	1.171	54.8	18
$[Me(CH_2)_6]_2CO$	$Me(CH_2)_6C(O)CH(O_2^\bullet)(CH_2)_5Me$	22.2	67.6	1.406	1.177	57.1	18
$Me(CH_2)_3CO(CH_2)_4Me$	$Me(CH_2)_3C(O)CH(O_2^\bullet)(CH_2)_3Me$	22.2	67.5	1.406	1.176	57.0	18
		20.5	67.3	1.406	1.180	57.7	19
		20.5	67.7	1.406	1.181	58.0	11
		18.0	60.6	1.389	1.170	52.1	16
		20.5	67.1	1.405	1.179	57.4	16
		20.5	66.0	1.402	1.177	56.3	16
$MeC(O)CHMe_2$	$MeC(O)C(O_2^\bullet)Me_2$	17.1	60.3	1.389	1.171	52.3	17
$PhC(O)CH_2Ph$	$PhC(O)CH(O_2^\bullet)Ph$	-20.0	53.3	1.371	1.233	61.9	20



Таблица 4. Геометрические и энергетические (кДж/моль) параметры ПС реакций пероксильных радикалов с альдегидами

Альдегид	RO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	ΔH <sub>e</sub>	E <sub>e</sub>	r <sub>C-H</sub> <sup>•</sup> × 10 <sup>10</sup> , м	r <sub>O-H</sub> <sup>•</sup> × 10 <sup>10</sup> , м	E <sub>e0</sub>	Литература
MeC(O)H	Me <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	11.4	52.6	1.379	1.173	46.6	21
EtC(O)H	Me <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	11.4	52.7	1.381	1.175	47.4	22
EtC(O)H	Me <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	11.4	52.1	1.379	1.174	46.8	21
PrC(O)H	Me <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	8.8	51.5	1.378	1.179	47.5	21
Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C(O)H	Me <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	9.6	51.4	1.377	1.176	47.0	21
Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C(O)H	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-0.8	49.2	1.371	1.196	49.6	23
Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> C(O)H	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-0.8	49.2	1.371	1.196	49.6	23
Me <sub>2</sub> CHC(O)H	Me <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	2.1	51.4	1.377	1.195	50.5	21
Me <sub>3</sub> CC(O)H	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	2.3	45.8	1.361	1.181	44.8	23
	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-0.8	46.2	1.363	1.189	46.6	23
PhC(O)H	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-24.8	46.4	1.363	1.240	56.9	23
PhC(O)H	Me <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-14.4	50.7	1.375	1.228	56.9	21
PhC(O)H	PhCMe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-14.4	50.4	1.375	1.228	56.7	24
PhC(O)H		-21.3	50.6	1.375	1.242	59.7	25
4-AcC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(O)H	Me <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-16.0	49.3	1.372	1.229	56.2	21
4-AcC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(O)H	PhCMe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-16.0	49.4	1.372	1.229	56.3	24
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(O)H	Me <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-10.1	50.5	1.375	1.219	54.9	21
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(O)H	PhCMe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-22.0	51.2	1.377	1.244	60.6	24
3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(O)H	PhCMe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-18.7	51.8	1.379	1.239	59.9	24
	PhCMe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-10.1	55.9	1.390	1.230	60.3	24
MeCH=CHC(O)H	Me <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-23.0	49.4	1.372	1.243	59.2	21
MeC(O)H	MeC(O)O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	4.5	40.1	1.344	1.160	38.0	23
Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C(O)H	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	2.7	39.8	1.343	1.164	38.5	23
Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> C(O)H	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> C(O)O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	2.7	39.2	1.341	1.163	38.0	23
Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> C(O)H	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> C(O)O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	2.7	43.2	1.354	1.173	41.9	26
Me <sub>3</sub> CC(O)H	Me <sub>3</sub> CC(O)O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	5.8	40.2	1.345	1.157	37.6	23
		2.7	42.1	1.350	1.170	40.9	23
PhC(O)H	PhC(O)O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-59.7	35.9	1.330	1.284	59.1	27
PhC(O)H	PhC(O)O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-59.7	31.5	1.315	1.276	54.4	23
PhC(O)H	PhC(O)O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-59.7	30.5	1.312	1.275	53.4	28
PhC(O)H	PhC(O)O <sub>2</sub> <sup>•</sup>	-59.7	33.0	1.321	1.279	56.1	25

**Таблица 5.** Вклад полярного взаимодействия в энергию активации  $\Delta E_{\mu}$  реакций пероксильных радикалов с кетонами и альдегидами (кДж/моль)

№	Реакционный центр (РЦ)	$E_{e0}$	$E_{e0}$ (сравнения)	$-\Delta E_{\mu}$
1	ROO...H...CHRC(O)R	$51.2 \pm 1.4$	58.8	7.6
2	ROO...H...CR <sub>2</sub> C(O)R	55.9	58.8	2.9
3	RCI <sub>2</sub> COO...H...CHRC(O)R	$57.4 \pm 0.1$	58.8	1.4
4	RC(O)RCHOO...H...CHRC(O)R	$56.7 \pm 1.0$	58.8	2.1
5	ROO...H...CHPhC(O)R	$61.4 \pm 1.2$	62.3	0.9
6	RC(O)PhCHOO...H...CHPhC(O)R	61.9	62.3	0.4
7	ROO...H...C(O)R	$47.6 \pm 1.6$	56.4	8.8
8	RC(O)OO...H...C(O)R	$39.1 \pm 1.6$	56.4	17.3
9	ROO...H...C(O)CH=CHR	59.2	70.3	11.1
10	ROO...H...HC(O)Ph	$57.8 \pm 1.9$	62.3	4.4
11	PhC(O)OO...H...HC(O)Ph	$55.7 \pm 2.1$	62.3	6.6

Примечание. Для РЦ 1–4 учитывается вклад взаимодействия с  $\pi$ -электронами карбонильной группы в ПС (см. текст). РЦ сравнения: ROO...H...R<sup>i</sup>, где R<sup>i</sup> = R<sup>1</sup> (для РЦ 1–4 и 7, 8), R<sup>2</sup> (для РЦ 9) и R<sup>3</sup> (для РЦ 5, 6 и 10, 11).

В табл. 5 приведены структура реакционного центра, энергия  $E_{e0}$ , вычисленная для реакций с таким центром по данным табл. 3 и 4, реакционный центр сравнения,  $E_{e0}$  (сравнения) и  $\Delta E_{\mu}$ . Видно, что во всех рассмотренных реакциях полярное взаимодействие снижает энергию активации ( $\Delta E_{\mu} < 0$ ). Значения  $\Delta E_{\mu}$  варьируют в широком диапазоне от  $-0.4$  до  $-17.3$  кДж/моль. Средняя погрешность в определении  $\Delta E_{\mu}$  составляет  $1.5 \pm 0.3$  кДж/моль. Из сравнения  $\Delta E_{\mu}$  для разных классов реакций можно сделать следующие выводы: 1) инкремент  $|\Delta E_{\mu}|$  при атаке радикала на  $>CH_2$ -группу в кетоне выше ( $\Delta E_{\mu} = -7.6$  кДж/моль), чем при атаке на трет-С-Н-группу ( $\Delta E_{\mu} = -2.9$  кДж/моль); 2) замена алкильного заместителя на бензольное кольцо как в кетоне, так и альдегиде снижает  $|\Delta E_{\mu}|$ ; 3) в реакциях RO<sub>2</sub><sup>•</sup> с кетоном  $|\Delta E_{\mu}|(\text{RC(O)CH(OO}^{\bullet}\text{)R} + \text{кетон}) < |\Delta E_{\mu}|(\text{RO}_2^{\bullet} + \text{кетон})$ , а в реакциях RO<sub>2</sub><sup>•</sup> с альдегидом, наоборот,  $|\Delta E_{\mu}|(\text{RO}_2^{\bullet} + \text{альдегид}) < |\Delta E_{\mu}|(\text{RC(O)O}_2^{\bullet} + \text{альдегид})$ .

Таким образом, результаты квантово-химического расчета свидетельствуют о линейной структуре реакционного центра реакций RO<sub>2</sub><sup>•</sup> с С-Н-связями кетонов и альдегидов. В сочетании с методом МПП они приводят к простому алгоритму расчета межатомных расстояний в ПС реакций RO<sub>2</sub><sup>•</sup> с альдегидами и кетонами. Полученные значения  $E_{e0}$  для разных классов реакций можно использовать для расчета энергий активации и констант скорости разнообразных реакций RO<sub>2</sub><sup>•</sup> с карбонильными соединениями.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф., Денисова Т.Г., Емельянова Н.С. // Изв. АН Сер. хим. 2004. № 4. С. 693.
2. Денисова Т.Г., Емельянова Н.С. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 4. С. 485.
3. Handbook of Chemistry and Physics, Ed. by D. Lide Boca Raton: CRC Press, 2004–2005.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C. and Pople J.A. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2003.
5. Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С.461.
6. Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 917.
7. Denisov E.T., Denisova T.G. Handbook of Antioxidants. Boca Raton: CRC Press, 2000. 289 p.
8. Денисов Е.Т., Туманов В.Е. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 9. С. 905.
9. Denisov E.T., Denisova T.G., Trepalin S.V., Drozdova T.I. Database of Oxidation and Antioxidants in Or-

- ganic Chemistry. Boca Raton: CRC Press. Taylor and Francis Group, 2005.
10. *Hendry D.G., Gould C.W., Schuetzle D. et al.* // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 1. P. 1.
  11. *Кравчук Н.А.* Реакционная способность кислород- и азотсодержащих органических соединений в реакциях моно- и бимолекулярного продолжения цепи: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов: Отдел Института физ. хим. АН УССР, 1987. 16 с.
  12. *Korcek S., Chenier J.H.B., Howard J.A., Ingold K.U.* // Can. J. Chem. 1972. V. 50. № 14. P. 2285.
  13. *Романцевич А.М., Симонов М.А., Опейда И.А. и др.* // Журн. орг. химии. 1989. Т. 25. № 4. С. 805.
  14. *Денисов Е.Т.* Изв. АН СССР. Сер. хим. 1960. № 5. С. 812.
  15. *Андронов Л.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 5. С. 1122.
  16. *Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е.* Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975. 334 с.
  17. *Заиков Г.Е.* // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. № 5. С. 1166.
  18. *Обухова Л.К.* // Нефтехимия. 1965. Т. 5. № 1. С. 97.
  19. *Александров А.Л., Денисов Е.Т.* // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 4. С. 904.
  20. *Фокин А.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово: КГУ, 1985. 20 с.
  21. *Мардоян В.А., Тавадян Л.А., Налбандян А.Б.* // Хим. физика, 1985. Т. 4. № 7. С. 945.
  22. *Тавадян Л.А., Мардоян В.А.* // Докл. АН СССР, 1984. Т. 259. № 5. С. 1143.
  23. *Zaikov G.E., Howard J.A., Ingold K.U.* // Can. J. Chem. 1969. V. 47. № 16. P. 3017.
  24. *Романцевич А.М., Симонов М.А., Опейда И.А.* // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 8. С. 861.
  25. *Niki E., Ukegawa K., Kamiya Y.* // J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec. 1971. V. 74. № 7. P. 1354.
  26. *Cooper H.R., Melville H.W.* // J. Chem. Soc. 1951. P. 1994.
  27. *Ingles T.A., Melville H.W.* // Proc. Roy. Soc. (L.). Ser. A. 1953. V. 218. № 1133. P. 163.
  28. *Howard J.A., Korcek S.* // Can. J. Chem. 1970. V. 48. № 14. P. 2165.
  29. *Денисова Т.Г., Денисов Е.Т.* // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 3. С. 325.
  30. *Дроздова Т.И., Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф., Емельянова Н.С.* // Там же. 2006. Т. 47. № 1. С. 111.

## THE ENERGY DISPERSIVE POLARIZED X-RAY FLUORESCENCE SPECTRA OF ALKALI AND ALKALI EARTH METAL CHLORIDE SALTS WITH AMINO ACIDS AT 25°C

© 2009 Man Singh and Devendra Pal Singh

Chemistry Research Laboratory, Deshbandhu College, University of Delhi, New Delhi, India

E-mail: mansingh50@hotmail.com, dpsingh22@rediffmail.com

Received December 12, 2007

**Abstract** – Electron impulse in counts per second (CPS) of innermost electrons of solid salts, with water (aq) and aqueous glycine and DL- $\alpha$ -alanine with 0.5 M alkali salts solutions, at 35 kV and 1.5 mA were studied with Energy Dispersive Polarized X-ray Fluorescence (EDPXRF or XRF) around 0 to 12.5 keV energies. The CPS values derived from XRF spectra were regressed against concentrations for limiting CPS<sup>0</sup> values. Different CPS values for each composition of salts and amino acids were noted due to hydration and salt–amino acid interaction. The XRF values illustrate ion–water–amino acid interactions. The CPS<sup>0</sup> values are higher for solid salts(s) than those of aqueous and amino acids enhanced the CPS<sup>0</sup> values of aq salts with stronger hydration energies ( $\Delta G_{HE}$ ) due to perturbation of ion–dipole and ion–dipole–amino acid interactions. A quantum treatment for a response of innermost electron of salts is used to explain an ionic hydration. The CPS values of solid salts vary at a rate of 11944 as compared to aqueous solutions.

### INTRODUCTION

Due to uses of salts in biosciences and drug designing several techniques are needed for interactions with medium and biomolecules. Recently ionic and molecular interactions of amino acids with salt estimated with energy of penultimate electron or innermost electron were of current interests. Thus electronic disruption with XRF energies are useful information on hydration energy [1] of salts with biomolecules. Densities and viscosities have greater uncertainties in measurements. So XRF with disruption of innermost electrons (IE) of solid, 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 mol/l aqueous salts and with 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 mol/l amino acids were chosen for study. Energy dispersive is of use for ionic and molecular hydration; hence measurements were extended to amino acids [2]. Few alkali earth metal ions were reported in aqueous with electrospray ionization but with aqueous amino acids with XRF [3, 4] are yet to be reported. Thus salt–amino acid interactions with XRF which is a higher energy technique are chosen [5].

In most of biochemical processes, salts monitor hydrophilic and hydrophobic interactions [6] due to ( $-N^+H_3$ ) and carboxylic ( $-COO^-$ ) polar and methylene ( $-CH_2-$ ) nonpolar groups, respectively [7]. The methyl ( $-CH_3$ ) group of DL- $\alpha$ -alanine could reorient the interactions, thus dipolar–dipolar interactions of water and amino acids influence on them are dealt with [8]. A probable quantum description for salt–water linkages [9] is given. The XRF is a very authentic technique for analysis of rock samples as to how a rock sample was developed and which particular chemical element is responsible for development [10]. Specific applications are for analysis of silicate rocks using fused glass discs and a side-window Rh

source tube [11] along with new mold design for casting fused samples [13]. Further an improved fusion technique for major-element analysis by XRF has brought advancement in X-ray analysis [11].

As sample transparency effects in tin determination by XRF [14] solved several problems in ionic mixtures. It successfully determines transparency effects in tin [14] along with a reexamination of absorption and enhancement effects for trace element analysis [15]. Both salts and amino acids in aqueous do involve hydration where electronic densities do contribute, thereby XRF is relevant for salt – amino acid interactions.

### EXPERIMENTAL

AR salts (E-Merck) and amino acid (Sigma) were used as received, and were dried overnight at 110°C and stored in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> filled desiccators prior use. Demineralized and deionized water made with two Col-parmer bed ion exchange columns was triply distilled with KMnO<sub>4</sub> plus KOH [AR, Merck, India] for removing dissolved CO<sub>2</sub> and boiled off to remove dissolved gases. Its conductivity was maintained less than  $5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  and pH 7, and used for solutions. The XRF (Spectro X-lab 2000, Germany) with Si (Li) [Silicon Lithium] detector (Rontec USA) and 155 eV FWHM (full width at half-maximum amplitude) resolution for 5.9 keV, X-rays, 1000 count s<sup>-1</sup> in area of 30 mm<sup>2</sup> was used. A Bremsstrahlung type X-ray tube (Varian) with a rhodium target, 5.0  $\mu$  Be window, and scanned through 4.0  $\mu$  mylar film for 300 s live time in vacuum recorded the CPS spectra. Amplified signals were filtered by a time variant pulse processor and sent to a 100 MHz Wilkin-

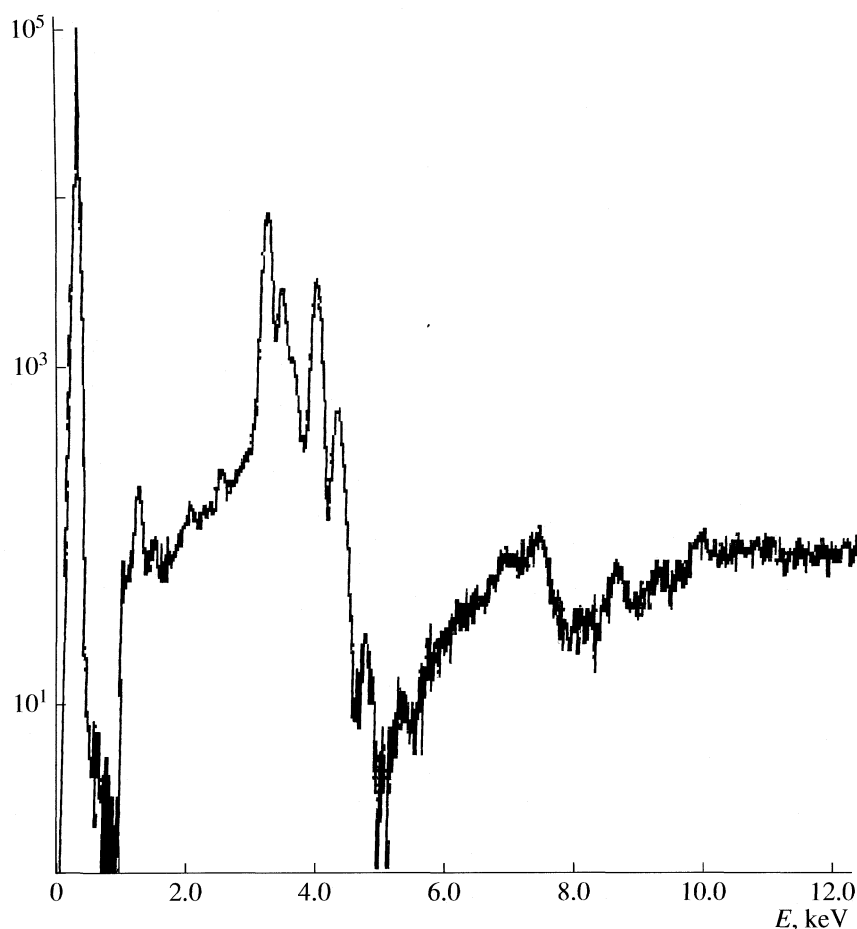


Fig. 1. XRF spectra for 0.01 M glycine with 0.5 M KCl. The Y-axis depicts impulse in CPS.

son type analog to digital converter. XRF spectra were recorded and printed out for CPS data, weighing was made with 0.01 mg accuracy analytical balance model 100 DS, Dhona Instruments Pvt., Ltd., Calcutta, India.

## RESULTS AND DISCUSSION

XRF spectra for 0.01, 0.03 and 0.05 M glycine with 0.5 M aqueous KCl, are depicted in Figs. 1, 2 and 3 respectively, their CPS values are derived from spectra for similar glycine compositions with 0.5 M NaCl, and KCl shown in Fig. 4 and 0.5 M RbCl and CsCl in Fig. 5, respectively. Similarly the CPS values for other systems were obtained and are given in Table 1, their regression constants in Tables 2 to 5. Figures 1 to 3 show decrease in CPS of salts with glycine compositions. Glycine with NaCl and KCl produces lower CPS values than those of RbCl and CsCl due to effective nuclear charge.

**Concentration effects.** The CPS for solid KCl, aqueous NaCl and KCl, and RbCl and CsCl (Figs. 4 and 5) infer an increase in CPS with compositions of glycine with NaCl. With KCl, initially the glycine decreases CPS but increase with glycine composition (Table 1). Alkali chloride salts and glycine with salts increase

CPS<sup>0</sup>. The CPS with 0.20, 0.40, 0.60 and 0.80 mol/l salts and 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 mol/l amino acid with salts further increase with stronger hydration and salts – glycine interactions. Hence engagement of valence electron in hydration enhances the CPS values. The CPS values for 0.20, 0.40, 0.60 and 0.80 mol/l alkali earth metal salts along with 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 mol/l acids with each salt respectively, increase CPS almost 2 times (Table 3) due to stronger concentration affects of salts than of acids. Similarly (Table 4) the change in CPS<sup>0</sup> values of alkali earth metal salts on transfer to aqueous (A), aqueous amino acid (B) and difference in  $\Delta\text{CPS}^0$  from aqueous amino acid–salt to aqueous salt (C) denote stronger salt–amino acid interactions.

Free energy change ( $\Delta G$ , kJ/mol) for salts on transfers to aqueous (A), aqueous acids (B) and difference in  $\Delta G$  from aqueous amino acid–salt to aqueous salt (C) systems increase  $\Delta G$  values due to weaker salt–amino acid interactions (Table 5). It finds higher rate of variation of CPS values for salt due to intact lattice while aqueous solutions with broken lattice that show lower rate of variation of CPS values due to hydration. It influences excitation of innermost electrons. Similarly glycine decreases the variation of CPS with salt howev-

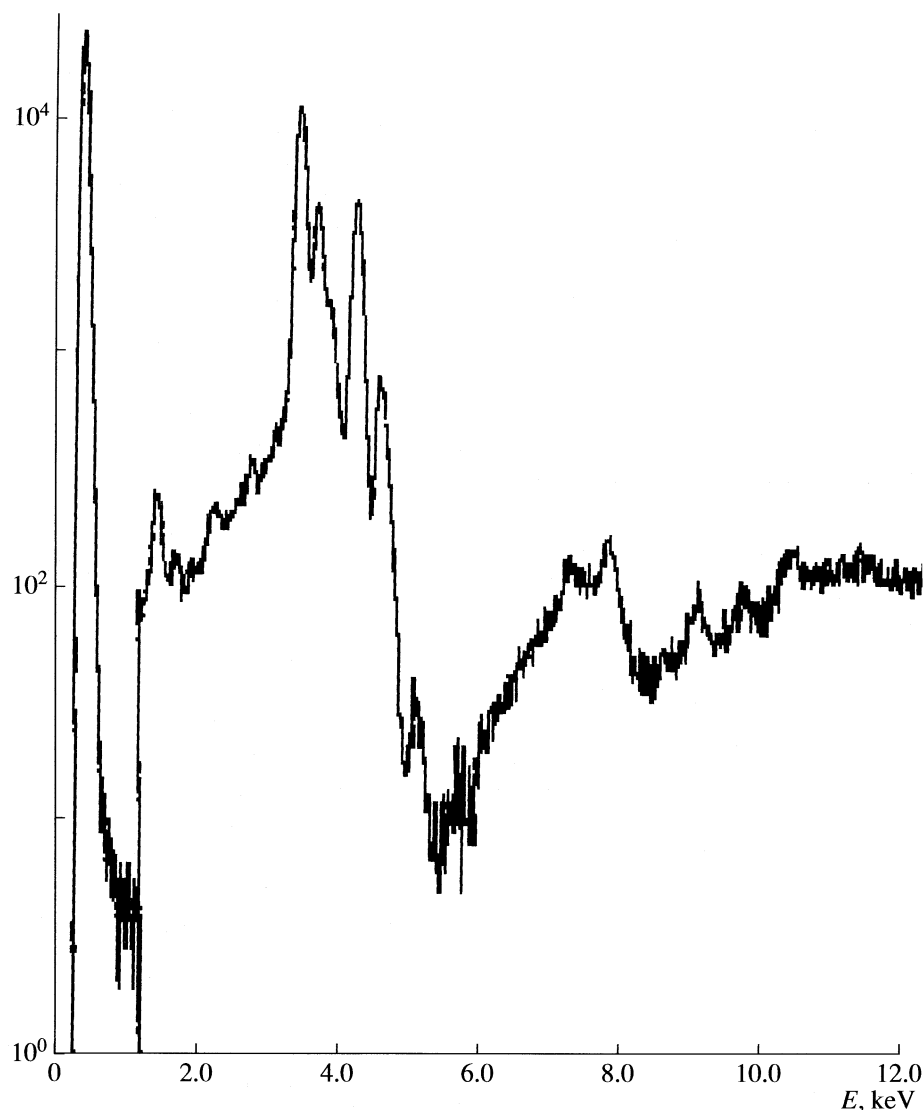


Fig. 2. XRF spectra for 0.03 M glycine with 0.5 M KCl.

er with glycine compositions the CPS further increases (Figs. 4 and 5). Thus XRF is an effective tool for salt–amino acid interactions.

The CPS data for salts and amino acids vary with concentrations (Figs. 4 and 5), and hence XRF determines ionic hydration that varies with amino acid compositions. Thus glycine and alanine both enhance hydration with compositions of aqueous KCl (fig. 4) and their own. Cations with water undergo hydration; the CPS values increase for salts and for acids with salts (Figs. 4 and 5). Thus XRF like partial molar volumes, viscosities and entropies can be used as an effective alternative for hydration or salt–amino acid interaction. In general, molar volumes, viscosity and calorimetric techniques illustrate hydration but variations in CPS values with compositions infer XRF a useful for such interactions. Hence concentrations influence the CPS values which could be correlated to a suitable mathe-

matical relation. Thus along with pure lattice, the salt–water interactions also influence CPS however concentration is least functional to infer hydration. XRF elucidates hydromatics and hydroenergetics.

*Basics of XRF.* A primary X-ray with sufficient energy ejects electrons from inner shells, with transitions making atom unstable but when an atom returns to its stable state, the electrons from outer shells are transferred to the inner shells giving off a characteristic X-ray (Fig. 6) between 2 binding energies of corresponding shells. Emissions of characteristic X-rays are XRF that analysis innermost *K* and *L* shells electrons. A typical X-ray spectrum from an irradiated sample will display multiple peaks of different intensities labeled as *K*, *L*, *M* or *N* to denote the shells they originated from. Sometimes, as an atom returns to its stable condition, instead of emitting an X-ray, it transfers excitation energy directly to one of outer electrons, to

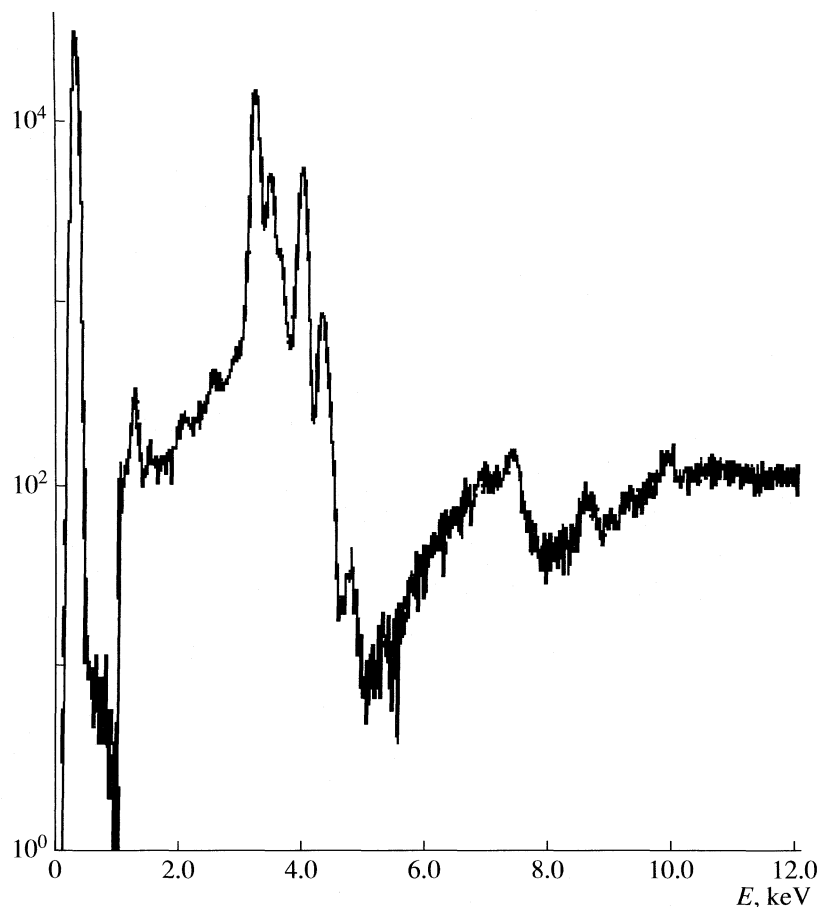


Fig. 3. XRF spectra for 0.05 M glycine with 0.5 M KCl.

eject from atom and is termed as “Auger” electron that competes with XRF. Auger electrons are more probable in a low  $Z$  element than in high  $Z$  elements. XRF of titanium atom ejects  $K$  shell electron from an external primary excitation X-ray, creating a vacancy. Our study was restricted to non-auger electron process.

*Comparative study.* The  $\text{CPS}^0$  values for aqueous salts are as  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  and the  $\text{Cl}^-$  as  $(\text{Cs}^{2+}) > \text{Cl}^-(\text{Sr}^{2+}) > \text{Cl}^-(\text{Ca}^{2+}) > \text{Cl}^-(\text{Mg}^{2+})$  (Tables 2 to 5). Hence the shielding influence  $\text{CPS}^0$  of  $\text{Cl}^-$  due to size of cations where larger is the size of cations higher are the  $\text{CPS}^0$  values for solid salts with similar trends for aqueous with lower values of  $\text{CPS}^0$  then that of solid. Decrease in  $\text{CPS}^0$  values with weaker shielding of ions is due to hydration but salt concentrations increase  $\text{CPS}^0$  with stronger shielding because of ion–ion interactions. Size and shell number of ions influence shielding of IE where an increase in  $\text{CPS}^0$  for salts with acid compositions infers higher shielding. Comparatively acid offer higher increase in  $\text{CPS}^0$  behaving as inhibitors for high energy technique, thus acids enhance ionic shielding and for acids the salt concentrations increase  $\text{CPS}^0$  values. The  $\text{CPS}^0$  data for acids are higher with salt concentrations due to shielding, thus an increase by acids seems a competition between water and amino acids to

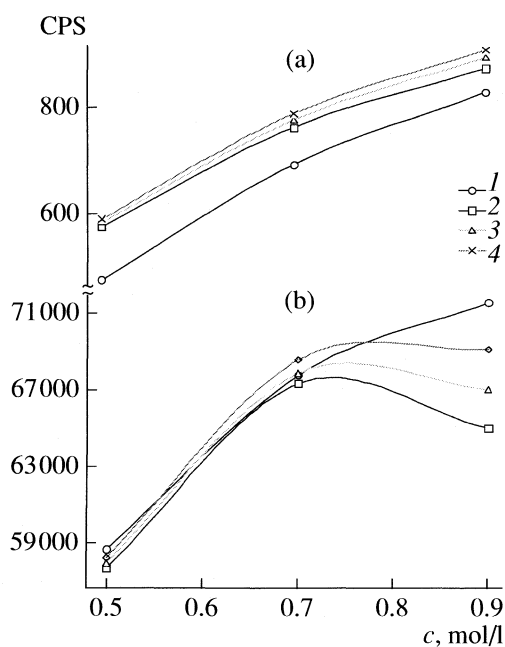


Fig. 4. CPS for cations of NaCl (a) and KCl (b) with aqueous (1) and aqueous glycine (2 – 0.01, 3 – 0.03, 4 – 0.05 m);  $c$  is molarity of salt.

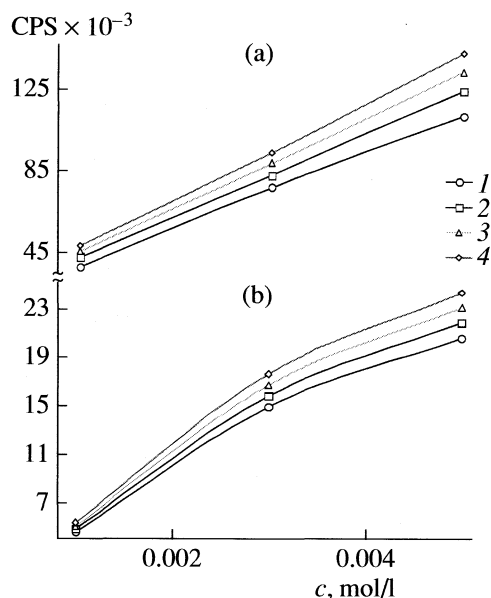


Fig. 5. CPS of cation of RbCl (a) and CsCl (b) with aqueous and aqueous glycine; 1–4 see Fig. 4.

repel out water molecules from a hydration sphere of ions. But amino acids cannot overcome ion–water force so they probably get associated to outer sphere of hydration with weaker water–amino acids interactions.

*Acid compositions.* Higher  $CPS^0$  value for glycine than that of DL-alanine show higher shielding than that of DL-alanine, although both amino acids vary  $CPS^0$  values similar to aqueous solutions. Perhaps terminal position of  $N^+H_3$  and  $COO^-$  in glycine cause greater electrostriction of water molecules than of DL-alanine due to a  $-CH_3$  at one terminal of DL-alanine with hydrophobic sphere and  $N^+H_3$  and  $COO^-$  due to a least distance that neutralize their opposite charge. Shielding is due to weaker interactions of alanine with water than those of glycine.

Shielding of nuclei of  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  and  $Cs^+$  with  $3p$ ,  $3d$ ,  $4d$  and  $5d$ ; and  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  with  $3p$ ,  $4p$ ,  $5p$  and  $4d$ ,  $6p$  and  $5d$  empty shells infer their influence on excitation.

The changes in  $CPS^0$  values for alkali earth metal salts are higher than of alkali on transferring them to aqueous and aqueous amino acids (Tables 3 and 4). Thus dissolution of lattice infers ionic hydration due to ion–dipole interaction where hydration does affect excitation. So energy required for disruption of lattice (Tables 4 and 5). The  $CPS^0$  values increase with salt concentrations due to stronger ion–water–ion interactions. It can estimate water molecules of ion–hydration and shielding with acids. Increase in  $CPS^0$  (Tables 3 and 4) with acid concentrations infer a mild effect of amino acids on ionic hydration due to structure making and shielding in order of glycine > DL- $\alpha$ -alanine.

*Ice like water structure.* Ions develop icelike (immobilized, primary), lessicelike (most mobilis, secondary) and bulk water structure (tertiary hydration spheres) around them. The higher  $CPS^0$  values with acids infer their alignment with tertiary sphere with an additional shielding. Hence glycine > DL- $\alpha$ -alanine order of  $CPS^0$  values infer stronger linkage with tertiary sphere due to free polar ( $-COO^-$  and  $-N^+H_3$ ) groups. Perhaps the  $-CH_3$  a stronger hydrophobic group of DL- $\alpha$ -alanine cut off freedom of polar groups aligning at a least distance to neutralize hydrophilic strength. Thereby an element of hydrophilicity and hydrophobicity makes a difference in shielding where glycine strongly destabilizes ion-hydration than that of DL- $\alpha$ -alanine. It establishes a relation between water and amino acid due to attractive force of ion and random motion of lessicelike water reducing ionic character.

*Change from IA to IIA group.*  $CPS^0$  values for cations (solid salts of IA of periodic table) are as  $Ca^{2+} \gg Rb^+ > K^+ > Na^+$  and for IIA as  $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Mg^{2+}$  with reverses orders of the  $Cl^-$  values as  $Cl^-(Cs^+) > Cl^-(Sr^{2+}) > Cl^-(Ca^{2+}) > Cl^-(Mg^{2+})$ . Hence shell numbers influence the  $CPS^0$  values where cations with

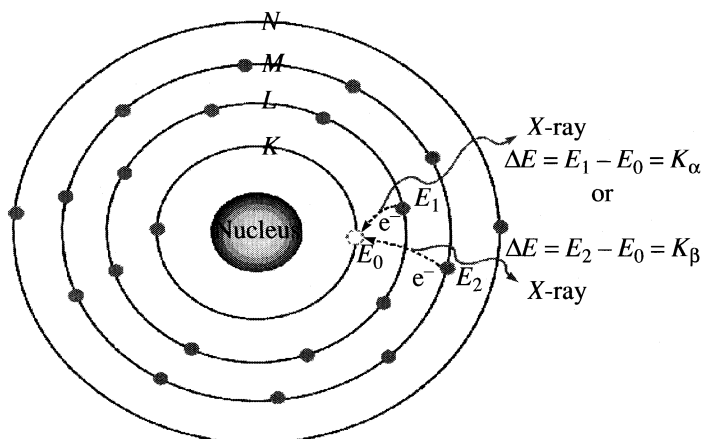


Fig. 6. K Lines, electron from L/M shell “jumps in” to fill a vacancy emitting a specific X-ray with a vacancy in L/M shell.



**Table 1.** Values CPS for alkali chloride salt systems

$c$	$c_1$	NaCl		KCl		RbCl		CsCl	
		Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
		salt in solid state							
	–	990	186532	473855	181309	625190	178478	796623	170682
		salt in water							
0.20	–	228	96469	49926	106517	391446	112958	465394	117643
0.40	–	404	124438	56347	120896	434654	125705	491480	125845
0.60	–	580	146807	62767	135275	472078	134453	520204	134760
0.80	–	756	168576	69188	149654	519058	142408	543544	146238
		Gly in aqueous salts							
0.20	0.10	330	97122	50842	110288	408241	115560	467138	119806
	0.30	360	97804	51868	113878	416802	119875	469109	120221
	0.50	392	98490	52836	117861	426250	124542	470969	120686
	0.70	422	99176	53798	121509	434462	129239	472908	121175
0.40	0.10	474	131786	57180	135121	438408	129788	497687	128907
	0.30	537	137573	57853	138807	443441	132675	499489	129706
	0.50	599	143454	58430	141839	448443	135563	501063	130376
	0.70	661	148836	59104	145105	453487	138197	502658	131046
0.60	0.10	615	149775	63389	141674	477316	139428	527566	138003
	0.30	685	153508	63924	146704	479972	140891	529331	138956
	0.50	765	157835	64458	151747	483421	142314	531026	140057
	0.70	835	161857	64894	155787	486979	143667	532578	140989
0.80	0.10	774	174364	70655	154006	523021	145622	546981	149365
	0.30	828	176417	71245	158763	525806	148574	548795	154181
	0.50	885	178524	71860	163887	528282	151029	550755	158275
	0.70	942	180270	72473	169087	530850	153720	552409	162296
		DL-ala in aqueous salts							
0.20	0.10	269	97096	50721	108126	405261	113621	465829	117560
	0.30	328	97745	51712	110121	408389	117461	467025	118558
	0.50	360	98408	52630	111744	410528	121132	468120	119458
	0.70	389	99088	53518	113549	412596	125103	469225	120361
0.40	0.10	438	131692	57104	132878	437025	127980	496210	127852
	0.30	497	137402	57697	133325	441457	130086	497686	128515
	0.50	556	143268	58201	133761	446257	131645	499287	129172
	0.70	613	148710	58807	134257	450922	133352	500968	129802
0.60	0.10	603	149605	63321	138804	475126	137785	526214	136920
	0.30	663	153216	63805	140826	477686	138960	527517	137143
	0.50	722	157721	64252	142483	480415	140112	528721	137358
	0.70	779	161625	64598	144103	482967	141009	529967	137547
0.80	0.10	730	174168	70566	147162	521002	144207	545631	147224
	0.30	783	176185	71076	148910	523118	146581	547103	150657
	0.50	836	178052	71592	150870	524736	148785	548589	153579
	0.70	896	180019	72167	152855	526675	150938	550041	156609

Note:  $c$  and  $c_1$  are the concentrations of the salt and amino acids, respectively, mol/l.

**Table 2.** The  $CPS^0$  values for aqueous alkali salts and of amino acid solutions therein fitted in  $CPS = CPS^0 + S_v c$  equation

Solid salt								
<i>c</i> , mol/l	NaCl		KCl		RbCl		CsCl	
	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
	990	186532	473855	181309	625190	178478	796623	170682
Aqueous salts								
	NaCl				KCl			
	Na <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>		K <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	$CPS^0$	$S_v$	$CPS^0$	$S_v$	$CPS^0$	$S_v$	$CPS^0$	$S_v$
	52	880	74400	119345	43506	32103	92138	71895
	RbCl				CsCl			
	Rb <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>		Cs <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	349244	210130	104617	48549	439362	131587	107447	47350
Glycine in aqueous salts								
	NaCl				KCl			
	Na <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>		K <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	0.20	314	154	96778	3424	50369	4918	108355
0.40	443	311	129006	28516	56872	3174	133621	16492
0.60	577	370	147629	20287	63156	2524	139502	23691
0.80	745	280	173429	9912	70344	3034	151362	25184
	RbCl				CsCl			
	Rb <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>		Cs <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	0.20	403817	44055	113163	22852	466197	9585	119558
0.40	435897	25119	128433	14058	496927	8243	128591	3543
0.60	475434	16219	138747	7070	526779	8365	137489	5029
0.80	521797	12981	144386	13375	546086	9122	147452	21443
DL-alanine in aqueous salts								
	NaCl				KCl			
	Na <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>		K <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	0.20	258	196	96756	3319	50283	4654	107307
0.40	409	292	128884	28460	56830	2806	132641	2286
0.60	574	293	147429	20282	63138	2139	138043	8777
0.80	701	275	173222	9710	70286	2659	146141	9519
	RbCl				CsCl			
	Rb <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>		Cs <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	0.20	404365	12072	111706	19058	465293	5641	117124
0.40	434617	23245	127231	8837	495363	7937	127534	3253
0.60	473798	13126	137302	5412	525612	6231	136823	1048
0.80	520155	9318	143148	11198	544898	7358	145802	15538

Note. CPS of solids salts are taken as intensive property and represents as  $CPS^0$ , *c* is concentration of salt.

**Table 3.** CPS for 0.20, 0.40, 0.60 and 0.80 mol/l alkali earth salts and 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 mol/l amino acid therein. Regression constants of  $CPS = CPS^0 + S_v c$  equation

Solid salts								
c, mol/l	MgCl <sub>2</sub>		CaCl <sub>2</sub>		SrCl <sub>2</sub>		BaCl <sub>2</sub>	
	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>
	5541	1528357	334385	1382012	669893	1307538	912855	1241100
Aqueous salts								
	MgCl <sub>2</sub>				CaCl <sub>2</sub>			
	Mg <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	CPS <sup>0</sup>	S <sub>v</sub>	CPS <sup>0</sup>	S <sub>v</sub>	CPS <sup>0</sup>	S <sub>v</sub>	CPS <sup>0</sup>	S <sub>v</sub>
	270.6	2856.1	106857	1000000	95506	212595	175595	1000000
	SrCl <sub>2</sub>				BaCl <sub>2</sub>			
	Sr <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>		Ba <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	183721	471786	185702	359843	598782	259588	215125	494052
Glycine in aqueous salts								
	MgCl <sub>2</sub>				CaCl <sub>2</sub>			
	Mg <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	0.20	1601	102	666941	44305	190975	4730	668635
0.40	2176	182	1000000	72830	259386	10933	923883	118813
0.60	2649	297	1000000	182702	287837	19172	1000000	239828
0.80	2717	370	1000000	274238	300104	23350	1000000	297033
	SrCl <sub>2</sub>				BaCl <sub>2</sub>			
	Sr <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>		Ba <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	0.20	379156	27907	372152	53607	715173	20320	431996
0.40	546239	47130	451046	73578	794993	30927	556375	41232
0.60	566206	55335	511803	111837	810681	34585	620374	54078
0.80	592129	70175	565362	158953	826455	47730	655373	72477
DL-alanine in aqueous salts								
	MgCl <sub>2</sub>				CaCl <sub>2</sub>			
	Mg <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	0.20	1448	135	656526	41123	190765	3075	661556
0.40	2011	182	1000000	4445	259479	3140	918478	14145
0.60	2542	412	1000000	39780	279458	4282	997258	39528
0.80	2631	387	1000000	229905	292752	5895	1000000	60978
	SrCl <sub>2</sub>				BaCl <sub>2</sub>			
	Sr <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>		Ba <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	0.20	378648	11100	372736	14155	706816	15090	429095
0.40	545617	41467	444772	61098	786134	48962	555556	26538
0.60	562327	63180	514996	46968	804521	44610	614701	53055
0.80	581259	79900	579360	5110	826332	45340	656405	37495

Note. CPS data of solid salts are taken as intensive property and represents as CPS<sup>0</sup>.

**Table 4.** Change in  $CPS^0$  for alkali earth metal salts on transfer to aqueous (A), aqueous amino acid (B) and difference in  $\Delta CPS^0$  from aqueous amino acid salt to aqueous salt (C)

A								
c, mol/l	MgCl <sub>2</sub>		CaCl <sub>2</sub>		SrCl <sub>2</sub>		BaCl <sub>2</sub>	
	CPS <sup>0</sup>		CPS <sup>0</sup>		CPS <sup>0</sup>		CPS <sup>0</sup>	
	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>
	5270	1421500	238879	1206117	486172	1121836	314073	1065505
B (glycine)								
0.20	3941	861416	143410	713378	290422	935386	197682	809104
0.40	3365	528357	74954	458129	123654	856491	117862	684725
0.60	3366	528357	46548	382012	103687	795735	102174	620726
0.80	2824	528357	34281	382012	76999	742176	86400	585727
B (DL-alanine)								
0.20	4093	871832	143620	720456	291245	934802	206041	812005
0.40	3530	528357	74906	463984	124275	862766	126721	685544
0.60	2999	528357	54927	384754	107566	792542	108334	626399
0.80	2910	528357	41633	382012	88634	728178	86523	584695
C (glycine)								
	MgCl <sub>2</sub>				CaCl <sub>2</sub>			
	Mg <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Cl <sup>-</sup>	
	CPS <sup>0</sup>	-S <sub>v</sub>	CPS <sup>0</sup>	-S <sub>v</sub>	CPS <sup>0</sup>	-S <sub>v</sub>	CPS <sup>0</sup>	-S <sub>v</sub>
0.20	1330	2753.5	560084	955695	95469	207966	493039	901887
0.40	1906	2673	893143	930561	163925	201712	748288	881187
0.60	1905	2558	893143	823335	192331	193423	824405	762152
0.80	2447	2486	893143	743350	204598	189245	824405	709357
	SrCl <sub>2</sub>				BaCl <sub>2</sub>			
	Sr <sup>2+</sup>		Cl		Ba <sup>2+</sup>		Cl	
	0.20	195750	444228	186450	306237	116391	239268	216871
0.40	362518	424656	265345	286267	196211	228660	341926	453571
0.60	382485	416452	326101	248005	211899	225003	405249	439973
0.80	409173	402462	379660	200890	227673	211859	440248	421575
C (DL-alanine)								
	MgCl <sub>2</sub>				CaCl <sub>2</sub>			
	Mg <sup>2+</sup>		Cl		Ca <sup>2+</sup>		Cl	
	0.20	1178	2722	549668	958877	95259	209521	485961
0.40	1741	2674	893143	995245	163973	209455	742433	985355
0.60	2272	2444	893143	962793	183952	208312	821663	960472
0.80	2361	2469	893143	783459	197246	206701	824405	940222
	SrCl <sub>2</sub>				BaCl <sub>2</sub>			
	Sr <sup>2+</sup>		Cl		Ba <sup>2+</sup>		Cl	
	0.20	194927	460686	187034	345688	108032	244492	213970
0.40	361897	430320	259070	298745	187352	210627	340431	467514
0.60	378606	408605	329294	312875	205739	214978	399576	440997
0.80	397538	391887	393658	354733	227550	214248	441280	456558

**Table 5.** Free energy change ( $-\Delta G$ , kJ/mol) of salts on transfer to aqueous (A), aqueous amino acid (B) and difference in  $\Delta G$  from aqueous amino acid salt to aqueous salt (C)

A								
c, mol/l	NaCl		KCl		RbCl		CsCl	
	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
	16.96	28.82	32.16	28.25	31.06	27.79	31.70	27.40
	B (glycine)							
0.20	16.15	28.27	32.12	27.76	30.51	27.48	31.50	26.88
0.40	15.63	27.17	32.08	26.70	30.12	26.82	31.26	26.39
0.60	14.93	26.20	32.04	26.38	29.54	26.25	31.00	25.80
0.80	13.63	23.50	32.00	25.55	28.62	25.87	30.82	24.92
	B (DL-alanine)							
0.20	16.35	28.27	32.12	27.79	30.50	27.54	31.51	26.99
0.40	15.77	27.17	32.08	26.75	30.14	26.88	31.27	26.45
0.60	14.95	26.20	32.04	26.46	29.57	26.34	31.01	25.85
0.80	14.04	23.50	32.00	25.95	28.66	25.96	30.83	25.09
	C (glycine)							
0.20	13.80	24.83	21.90	24.03	27.04	22.44	25.28	23.30
0.40	14.79	27.04	23.55	26.36	28.18	24.98	27.17	24.69
0.60	15.52	27.77	24.50	26.69	29.12	25.87	28.21	25.56
0.80	16.21	28.51	25.28	27.24	29.89	26.25	28.70	26.27
	C (DL-alanine)							
0.20	13.20	24.82	21.87	23.86	27.06	21.98	25.19	22.75
0.40	14.57	27.03	23.54	26.30	28.15	24.85	27.10	24.56
0.60	15.51	27.76	24.50	26.61	29.08	25.77	28.17	25.50
0.80	16.05	28.51	25.27	27.01	29.87	26.17	28.67	26.16
	A							
	MgCl <sub>2</sub>		CaCl <sub>2</sub>		SrCl <sub>2</sub>		BaCl <sub>2</sub>	
	Mg <sup>2+</sup>	Cl	Ca <sup>2+</sup>	Cl	Sr <sup>2+</sup>	Cl	Ba <sup>2+</sup>	Cl
	21.24	35.12	30.70	34.71	32.46	34.53	31.38	34.40
	B (glycine)							
0.20	20.52	33.88	29.43	33.41	31.18	34.08	30.23	33.72
0.40	20.13	32.67	27.82	32.31	29.07	33.86	28.95	33.31
0.60	20.13	32.67	26.64	31.86	28.63	33.68	28.59	33.07
0.80	19.70	32.67	25.88	31.86	27.89	33.51	28.18	32.92
	B (DL-alanine)							
0.20	20.62	33.91	29.44	33.43	31.19	34.08	30.33	33.73
0.40	20.25	32.67	27.82	32.34	29.08	33.88	29.13	33.31
0.60	19.84	32.67	27.05	31.88	28.72	33.67	28.74	33.09
0.80	19.77	32.67	26.37	31.86	28.24	33.46	28.18	32.92
	C (glycine)							
0.20	17.83	32.81	28.42	32.49	30.20	30.08	28.91	30.46
0.40	18.72	33.97	29.79	33.53	31.73	30.96	30.21	31.59
0.60	18.72	33.97	30.16	33.77	31.86	31.47	30.40	32.01
0.80	19.34	33.97	30.31	33.77	32.03	31.85	30.58	32.21
	C (DL-alanine)							
0.20	17.53	32.76	28.42	32.46	30.19	30.09	28.73	30.42
0.40	18.50	33.97	29.76	33.51	31.73	30.90	30.10	31.58
0.60	19.16	33.97	30.05	33.76	31.84	31.49	30.33	31.97
0.80	19.25	33.97	30.22	33.77	31.96	31.94	30.58	32.22

lower shell numbers produce lower CPS<sup>0</sup> values due to stronger nuclear charge on the innermost electrons. A general order is as Ba<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Rb<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup>, with higher values for IIA groups than of IA due to stronger shielding of innermost electrons. Their CPS<sup>0</sup> values with aqueous decrease due to broken lattice with water–salt interactions and effect of hydration but amino acids further enhance the CPS<sup>0</sup> values due to weaker salt–water interactions. The compositions of salts and acids increase CPS<sup>0</sup> values where salt–salt and salt–amino acid interactions weaken the nuclear forces to facilitate the scintillations. Thus CPS<sup>0</sup> infers change from IA to IIA groups due to an increase in electron number with greater shielding of nucleus.

The  $S_v$  values are obtained on regression of CPS with compositions with linear equation to illustrate effect of compositions on salt–salt or ion–ion, salt–amino acid interactions due to hydrations (Tables 2, 3). The  $S_v$  values are as Rb<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> with reverse trend for Cl<sup>−</sup> as Cl(Na<sup>+</sup>) > Cl(K<sup>+</sup>) > Cl(Cs<sup>+</sup>) > Cl(Rb<sup>+</sup>), with higher compositional effect for ions of larger sizes. This depicts influence of nuclear charge on CPS values where hydration sphere is of smaller size due to effective nuclear charge. However with acids, the  $S_v$  values decrease drastically with similar orders as of aqueous salts, thus the acids subdue an effect of salt compositions on hydration with weaker composition effects. Perhaps ion–amino acid interactions dominate over ion–ion interactions with individual salt compositions. However with salt composition, the acids further enhance  $S_v$  values with stronger ion–ion interactions with weakening of ion–amino acid–ion interactions.

*Comparison of  $S_v$  values for amino acids.* As compared to glycine, the DL-alanine produces higher  $S_v$  values with similar orders, which decrease with salts compositions contrary to glycine. This infers stronger ion–ion interactions where –CH<sub>3</sub> of alanine does strengthen by aligning water around hydration sphere. The decrease in  $S_v$  with salt compositions is with weaker ion–alanine interactions where ion–ion interactions weaken ion–alanine interactions.

The  $S_v$  values for IIA are exceptionally higher as compared to IA with aqueous and with acids (Table 3) with reverse orders for the Cl<sup>−</sup> values as Ba<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>. This infers higher composition effects for Ba<sup>2+</sup> with higher shell numbers hence latter also influence a composition effect of salt–water interactions. Acids like IA, also decrease the  $S_v$  values for IIA which increase with compositions of salts with amino acids, with higher composition effects on ion–amino acid interactions.

*Free energy of hydration.* Destabilization of bulk water by ions generates a vacancy for application of Lindemann's and Ingold shell concept of absolute rate theory with an increase in entropy of activation. And Franck–Rabinowitch view of cage moving water towards less energy simulates water–acid interactions. Amino acid concentrations infer a linear decrease in

CPS<sup>0</sup> values due to a water attracting strength from hydrated ion by disrupting ion–water complex. The Cl<sup>−</sup> with cation due to shell number ( $n$ ) influence ionic hydration, hydration free energy ( $\Delta G_{HE}$ ) is calculated with equation

$$\Delta G_{HE} = -2.303RT \log \text{CPS}^0. \quad (1)$$

The  $\Delta G_{HE}$  is utilized in ionic hydration, which decreases with size of ions (Tables 4 and 5) and increase with salt concentrations. It infers a less consumption of  $G_{HE}$  for ion–ion interactions and also hydrophobic interaction with alanine due to –CH<sub>3</sub>. Further the  $\Delta G_{HE}$  for cations is in reverse order than that of Cl<sup>−</sup> and acid concentration increases  $\Delta G_{HE}$  with  $n$ . Concentrations of acids and salts decrease and increase  $\Delta G_{HE}$  respectively. It experiences a competition between ion–hydration and zwitterion–hydration where  $\Delta G_{HE}$  infer stronger for salt–amino acid interactions due to electron pairs on N and O of acids that influence CPS. For electrostatic forces of acid and water; the ionic strengths of salts are explained with  $f = z_A z_B e^2 / \epsilon x^2$  relation due to an increase in ionic radii that probably cause a reverse effect on hydration. The  $z_A$  and  $z_B$  are electronic charges at  $x$  distance,  $e$  is electronic charges,  $f$  is force between them and  $\epsilon$  is permeability of solvent. Thus the water with continuous potential energy aligns around ions restricting freedom and referred to as electrostriction (e.s.) with a loss of entropy ( $\Delta S$ ), which is greater for larger charge e.g.  $\Delta S_{e.s.} = -10z_A z_B$ . It ceases polarization with a low dielectric constant known as dielectric saturation.

*Linear combination of atomic orbital concept (LCAO).* As the innermost electrons are in orbital and XRF energy focuses them thus involvement of LCAO theory is useful to infer a probable model. Also a  $sp^2$  hybridization of water influence hydration due to distribution of electrons in suborbitals as under.

$$(1sO)^2(2sO)^2(2p_zO)^2(2p_xO + 1sH)^2(2p_yO + 1sH)^2.$$

The 1s, 2s and 2p<sub>z</sub> orbitals of oxygen are nonbonding, split of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> into H<sup>+</sup> requires 7.34 eV so it diminishes availability of bare H<sup>+</sup> in water and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> is stabilized by delocalization, as all H<sup>+</sup> atoms are equivalent. Motions of water molecules increase  $\Delta G_{HE}$  for a closer distance for electron transfer i.e. low entropy and volumes. So an increase in shell number by 1 causes larger change in entropy with a higher CPS<sup>0</sup> values for salts and acids in cages. It reorients ion–dipole and dipole–dipole interactions, which are contributory for our studies.

*Quantum treatment.* Since the electronic excitation is a basis of XRF hence quantum treatment of data is very relevant as Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> produce comparatively very high CPS values than those of the Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup>. Thus an electron excitation encompasses  $\psi_1$  and  $\psi_2$  wave functions of higher energy orbital of multi-electron systems having  $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  useful equation (2). It gives a useful idea of energy of multi-electron sys-

tems used in our studies. Electrons of bonding (+) and antibonding (–) orbitals have  $\psi$  intensity as

$$\psi^2 = c_A^2(1s_A^2 + 1s_B^2 \pm 21s_A s_B) \quad (3)$$

and an element of space  $d\tau$  in orbital under influence works as

$$\int \phi^2 = c_A^2(\int 1s_A^2 d\tau + \int 1s_B^2 d\tau + 2\int 1s_A 1s_B d\tau) = 1. \quad (4)$$

Equation (2) resolves solutions for Na (solid) given below.

$$\begin{array}{ccc} 1s^2 & 2s^2 & 3s^1 \\ \psi_1 s \alpha(1) \psi_1 s \beta(1) & \psi_2 s \alpha(1) \psi_2 s \beta(1) & \psi_3 s \alpha(1) \\ \psi_1 s \alpha(2) \psi_1 s \beta(2) & \psi_2 s \alpha(2) \psi_2 s \beta(2) & \psi_3 s \alpha(2) \\ \psi_1 s \alpha(3) \psi_1 s \beta(3) & \psi_2 s \alpha(3) \psi_2 s \beta(3) & \psi_3 s \alpha(3) \\ \psi_1 s \alpha(4) \psi_1 s \beta(4) & \psi_2 s \alpha(4) \psi_2 s \beta(4) & \psi_3 s \alpha(4) \end{array}$$

The  $\psi_i s \alpha(i) \psi_i s \beta(i)$  are for  $i$  = shell number with  $\alpha$  and  $\beta$  electron, similarly  $p$  orbital has

$$\begin{array}{ccc} 2p_x^2 & 2p_y^2 & 2p_z^2 \\ \psi_2 p_x \alpha(1) \psi_2 p_x \beta(1) & \psi_2 p_y \alpha(1) \psi_2 p_y \beta(1) & \psi_2 p_z \alpha(1) \psi_2 p_z \beta(1) \\ \psi_2 p_x \alpha(2) \psi_2 p_x \beta(2) & \psi_2 p_y \alpha(2) \psi_2 p_y \beta(2) & \psi_2 p_z \alpha(2) \psi_2 p_z \beta(2) \\ \psi_2 p_x \alpha(3) \psi_2 p_x \beta(3) & \psi_2 p_y \alpha(3) \psi_2 p_y \beta(3) & \psi_2 p_z \alpha(3) \psi_2 p_z \beta(3) \\ \psi_2 p_x \alpha(4) \psi_2 p_x \beta(4) & \psi_2 p_y \alpha(4) \psi_2 p_y \beta(4) & \psi_2 p_z \alpha(4) \psi_2 p_z \beta(4) \end{array}$$

Electronic configurations for KCl to CsCl and MgCl<sub>2</sub> to BaCl<sub>2</sub> could be rationalized with a quantum treatment for salt–water interactions as (1) and (2), and acid does not directly interact with salts except destabilizing water structure probably due to

$$\psi_1 1s H \alpha(1) 2p_y O \beta(1) \psi_2 1s H \beta(1) 1s H \alpha(1) \psi_3 3s Na, \alpha(1) 2p_x O \beta(1),$$

$$\psi_1 1s H \alpha(2) 2p_y O \beta(2) \psi_2 2p_z O \beta(2) 2p_z O \beta(2) \psi_3 3s Na, \alpha(2) 2p_x O \beta(2).$$

This model explains a position of valence electron and an effect on IE with XRF.

*Comparative analysis and substantial merits.* Cs<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> order of CPS values with reverse trend for Cl<sup>–</sup> but in aqueous (Table 1), the CPS values decrease with compositions. A much decrease in CPS with acids with comparatively higher CPS values for glycine than those of alanine (Fig. 2) is noted. A much lower CPS<sup>0</sup> values for aqueous salts due to hydrated ions as innermost electrons get excited (Table 1). With glycine the CPS<sup>0</sup> values are higher than those of alanine due to stronger hydrophilic interactions of glycine with salts that put more resistance on XRF but with shell numbers the CPS values increase. Higher CPS values are for Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> than those of Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> (Table 3) with similar trends with amino acids. Thus glycine develops stronger interactions with higher CPS<sup>0</sup> values.

The higher CPS<sup>0</sup> values for Mg<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> than those of Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> (Table 4) with higher values for glycine along with negative free energies

with stronger dissolution that increase with salt compositions. It gives higher values with glycine than those of alanine (Table 4) but slightly lower values for Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> than those of other salts infer stronger hydration with shell number (Table 5). Hence XEF is authentic option for studies of hydrations with decrease in CPS values with salt compositions.

## CONCLUSION

Solid salts produce higher CPS values and hydration reduces them. A lattice of salts favors an excitation of electrons while hydration opposes ionic excitation. The amino acids further increase the CPS values.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Authors are thankful to University Grants Commission, Govt. of India, for financial support, Mr. Kuldeep Dhingra, Spectro Analytical Labs, New Delhi, Dr. A. P. Raste, Principal, DBC, for infrastructural support.

## REFERENCES

1. G. Castronuovo, R. Dari, C. Della Voipe, and V. Elia. *Thermochimica Acta* **206**, 43 (1992).
2. D. C. Muddiman, A. I. Gusev, and D. M. Hercules. *Mass Spectrum Rev.* 383 (1995).
3. C. Jung, C. Lipp, and T. H. Seligman, *Annals of Physics* **275**, 151 (1999).
4. J. L. Keith, *Chemical Kinetics*. 2nd Ed (McGraw-Hill, Inc N.Y., 1973), P. 212–215.

5. S. Levine and G. M. Bell. Pesce (Ed) *Electrolytes Proc. Inst. Symp. Trieste. Pesce B* (Pergamon Press, Oxford, 1962), P. 77–83.
6. Man Singh. *J. Ind. Chem. Soc.* **78**, 397 (2001).
7. J. Pandey, Y. Dakhtar, and A. K. Sharma. *J. Chem.* **37A**, 1094 (1998).
8. T. A. Lehman, T. A. Elwood Joan I. M. Bursey, and Beauchamp. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2108 (1971).
9. D. R. Yarkony. *Modern Electronic Structure Theory. Part 1 Ch. 1* (World Scientific, Singapore, 1955).
10. H. Bougault and P. Cambon. *P. Mar. Geol.* **37** (1973).
11. R. A. Couture. *Advances in X-Ray Analysis* **32**, 233 (1989).
12. R. A. Couture, M. S. Smith, and R. F. Dymek. *Chem. Geol.* **110**, 315 (1993).
13. J. E. Taggart, Jr. and J. S. Wahlberg. *Advances in X-Ray Analysis* **23**, 257 (1980).
14. R. A. Couture. *X-Ray Spectrometry* **22**, 92 (1993).
15. R. A. Couture and R. F. Dymek. *Amer. Mineralogist* **81**, 639 (1996).



ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ НА БУФЕРНУЮ ЕМКОСТЬ ВОДНЫХ  
РАСТВОРОВ ГЛИЦИНА

© 2009 г. О. В. Долгих, Ву Тхи Зуен, Н. В. Соцкая

Воронежский государственный университет

E-mail: dov@niif.vsu.ru

Поступила в редакцию 01.02.2008 г.

Проведено исследование влияния ионов никеля на буферные свойства растворов глицина различной концентрации. Дана трактовка наблюдаемых закономерностей с позиций ионных равновесий, реализующихся в рассматриваемых системах. Показана возможность прогнозирования буферных свойств растворов на основании анализа соответствующих распределительных диаграмм.

Процесс электрохимического никелирования очень чувствителен к изменению pH электролита [1]. С уменьшением pH падает выход никеля по току, при повышенном значении pH у катода образуются и выпадают из раствора гидроксиды и основные соли никеля. Это вызывает резкое обеднение приэлектродного слоя ионами  $Ni^{2+}$ , ухудшение качества осадка и снижение выхода металла по току. Для предотвращения подобных явлений в раствор вводят различные вещества, обладающие буферным действием и позволяющие поддерживать кислотность электролита на постоянном уровне. Обычно подбор буферирующих добавок осуществляется на основании величины константы их кислотности (основности). С этой точки зрения эффективным представляется использование аминокислот, которые являются амфолитами и имеют две константы диссоциации, а, следовательно, должны проявлять буферные свойства в кислых (pH 2–3) и щелочных (pH 9–10) средах. Вместе с тем, взаимодействие молекул аминокислоты с ионами никеля может существенно повлиять на реализующиеся в системе ионные равновесия, а значит, и на величину буферной емкости.

Наиболее часто используемой в электролитах никелирования аминокислотой является глицин –  $NH_2CH_2COOH$  (HGly). Цель данной работы – исследование влияния ионов никеля на буферные свойства растворов глицина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали водные растворы глицина и электролиты, содержащие 0.08 моль/л  $NiCl_2 + x$  моль/л HGly, приготовленные из реактивов квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.” на бидистиллированной воде.

Потенциометрическое титрование точного объема исследуемых электролитов (20.0 мл) осуществляли в ячейке, снабженной магнитной ме-

шалкой. В качестве титрантов применяли 1.0 М растворы NaOH или HCl. Для измерения pH использовали универсальный иономер ЭВ-74 (точность  $\pm 5$  мВ). Перед снятием каждой кривой титрования электродную систему калибровали по стандартным растворам для pH-метрии. Типичные кривые потенциометрического титрования представлены на рис. 1.

Буферную емкость ( $\beta$ , моль/м<sup>3</sup>) исследуемых растворов в зависимости от pH находили по кривым титрования, используя формулу:

$$\beta = \frac{c_T V_T}{V_{ал} \Delta pH} \times 10^3, \quad (1)$$

где  $c_T$  и  $V_T$  – концентрация раствора титранта и его объем,  $V_{ал}$  – аликвота исследуемого электролита.

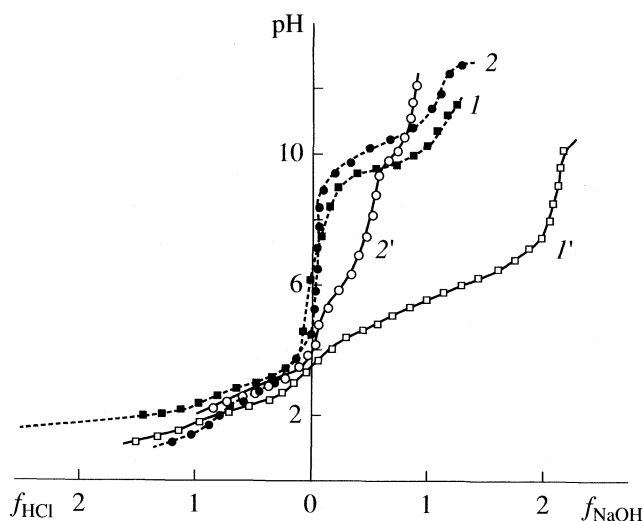


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования  $x$  М растворов HGly (1, 2) и электролитов никелирования состава 0.08 М  $NiCl_2 + x$  М HGly (1', 2'), где  $x = 0.20$  (1, 1') и 0.50 (2, 2'),  $f_T = n_T/n_{HGly}$ .

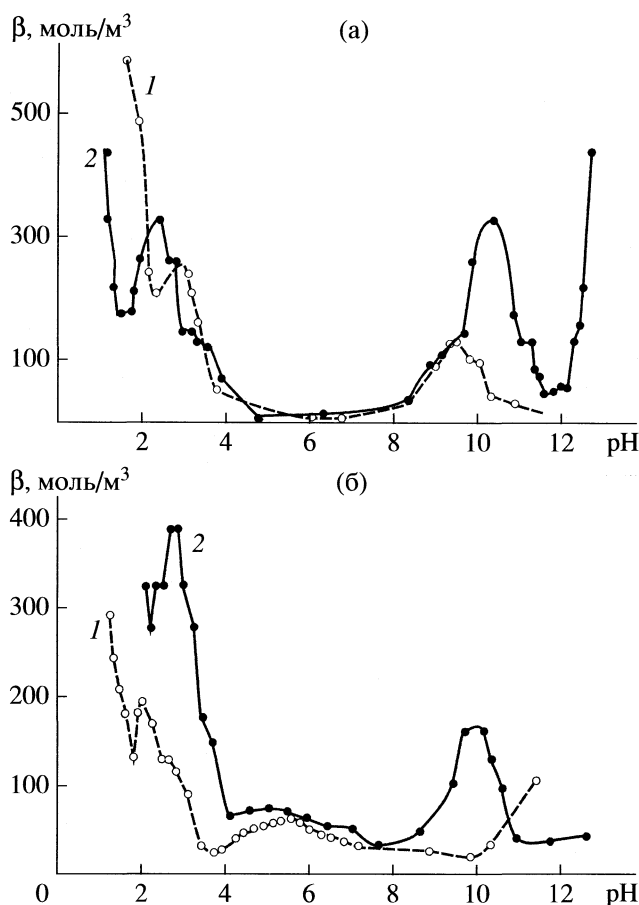


Рис. 2. Зависимости буферной емкости растворов  $x$  М HGly (а) и  $0.08$  М  $\text{NiCl}_2 + x$  М HGly (б) от рН при  $x = 0.20$  (1) и  $0.50$  (2).

Влияние концентрации глицина на буферную емкость устанавливали по изменению кислотности раствора при добавлении  $1.0$  мл титранта:

$$\beta_{\text{OH}^-} = 50/\Delta\text{pH}, \quad \beta_{\text{H}^+} = -50/\Delta\text{pH}. \quad (2)$$

Таблица 1. Влияние концентрации глицина на буферную емкость (моль/м<sup>3</sup>) исследуемых электролитов

$x$	$x$ М HGly		$0.08$ М $\text{NiCl}_2 + x$ М HGly	
	$\beta_{\text{H}^+}$	$\beta_{\text{OH}^-}$	$\beta_{\text{H}^+}$	$\beta_{\text{OH}^-}$
0.02	$10.5 \pm 0.5$	$8.0 \pm 0.4$	$8.8 \pm 0.4$	$9.0 \pm 0.5$
0.08	$12.6 \pm 0.6$	$16.3 \pm 0.5$	$21.2 \pm 1.1$	$14.2 \pm 0.5$
0.20	$15.9 \pm 0.8$	$16.9 \pm 0.8$	$60.7 \pm 3.0$	$22.4 \pm 0.5$
0.50	$18.3 \pm 0.9$	$19.1 \pm 0.9$	$107.5 \pm 5.4$	$59.4 \pm 0.5$
0.80	$19.7 \pm 1.0$	$21.6 \pm 1.1$	$141.5 \pm 7.1$	$70.8 \pm 0.5$
2.00	$36.9 \pm 1.8$	$25.5 \pm 1.3$	$212.3 \pm 10.6$	$169.9 \pm 0.5$

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Зависимости буферной емкости растворов глицина от рН, найденные экспериментально по кривым титрования, показаны на рис. 2а. Они характеризуются наличием двух максимумов  $\beta$  – при рН 2–3.5 и 9–10.5; в интервале рН от 4 до 8 буферная емкость системы минимальна. Величина и положение максимумов на кривой определяются концентрацией аминокислоты: с ее ростом буферная емкость системы возрастает; первый максимум смещается в более кислую, а второй – в более щелочную область рН.

В ходе эксперимента прослеживается влияние концентрации глицина на буферную емкость растворов  $x$  М HGly по отношению к щелочи ( $\beta_{\text{OH}^-}$ ) и к кислоте ( $\beta_{\text{H}^+}$ ). Установлено, что по мере увеличения  $c_{\text{HGly}}$  наблюдается улучшение буферных свойств системы, и практически во всех исследованных растворах  $\beta_{\text{H}^+} \approx \beta_{\text{OH}^-}$  (табл. 1).

Введение в исследуемые электролиты ионов никеля приводит к некоторому изменению вида зависимости  $\beta = f(\text{pH})$  (рис. 2б). В кислой среде система по-прежнему обладает максимальным буферным действием при рН 2–3, с ростом концентрации глицина наблюдается увеличение буферной емкости, при этом величина  $\beta_{\text{max}}$  незначительно отличается от таковой для растворов HGly соответствующих концентраций. Положение максимума буферной емкости в щелочной среде зависит от концентрации аминокислоты. В растворе  $0.08$  моль/л  $\text{NiCl}_2 + 0.50$  моль/л HGly он проявляется в интервале рН 9–10, но величина его примерно на треть ниже, чем для раствора глицина той же концентрации. Особенностью данной системы является увеличение буферной емкости почти в 100 раз в области рН 4–8, в которой раствор глицина не обладает буферным действием (рис. 2б, 2). При  $c_{\text{HGly}} = 0.20$  моль/л буферная емкость системы в щелочной среде низка, а второй максимум наблюдается при рН 5–6 (рис. 2б, 1).

Результаты по исследованию влияния концентрации глицина на буферную емкость растворов  $0.08$  моль/л  $\text{NiCl}_2 + x$  моль/л HGly представлены в табл. 1. Следует отметить, что буферное действие этих электролитов при  $c_{\text{HGly}} > 0.20$  моль/л в значительной степени более выражено, чем для растворов глицина той же концентрации. Характерной особенностью никельсодержащих растворов глицина является то, что для них  $\beta_{\text{H}^+} > \beta_{\text{OH}^-}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По общепринятым представлениям область рН, в которой вещество проявляет буферное действие, определяется, с одной стороны, величиной

константы его кислотности (основности), а с другой – отношением концентраций протонированной и депротонированной его форм (уравнение Гендерсона–Хассельбаха):

$$\text{pH} = \text{p}K - \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}, \quad (3)$$

а величина буферной емкости при этом определяется соотношением:

$$\beta = 2.303\gamma(1 - \gamma)c_B, \quad (4)$$

где  $c_B = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$  – общая концентрация буферной смеси,  $\gamma = [\text{HA}]/c_B$  – доля протонированной формы. Буферная емкость системы максимальна, когда  $\gamma = 1/2$ , т.е. при  $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ , и очень мала, если величина  $\gamma$  или  $(1 - \gamma)$  близка к нулю, т.е. если в растворе значительно преобладает один из компонентов сопряженной пары [2].

Глицин в растворе может существовать в виде катиона ( $\text{H}_2\text{Gly}^+$ ), цвиттер-иона ( $\text{HGly}^\pm$ ) или аниона ( $\text{Gly}^-$ ) [3]. Возможные равновесия с участием различных его форм приведены в табл. 2 с указанием соответствующих констант для ионной силы  $I = 0$ . Для расчета распределительных диаграмм эти константы пересчитаны на нужное значение ионной силы по уравнению Васильева [4]. Найденные на основании стандартного термодинамического анализа [5] зависимости концентрации различных форм глицина от pH показаны на рис. 3а. Их сопоставление с полученными экспериментально зависимостями  $\beta = f(\text{pH})$  для чистого раствора аминокислоты (рис. 2а) показывает, что максимумы буферной емкости соответствуют равенству концентраций  $[\text{H}_2\text{Gly}^+] = [\text{HGly}^\pm]$  при  $\text{pH}_1^{\text{max}} \approx -\text{p}K_2$  и  $[\text{HGly}^\pm] = [\text{Gly}^-]$  при  $\text{pH}_2^{\text{max}} \approx -\text{p}K_1$ , а смещение их по оси pH связано с изменением констант  $K_1$  и  $K_2$  при увеличении концентрации глицина в растворе в результате изменения ионной силы. Низкая буферная емкость системы в интервале pH от 4 до 8 объясняется тем, что при этих значениях кислотности глицин существует полностью в форме цвиттер-иона.

Улучшение буферных свойств растворов глицина с ростом его содержания является закономерным и объясняется тем, что, как следует из соотношения (4), буферная емкость пропорциональна общей концентрации буферной смеси. Симметричность отклика системы по отношению к кислоте и щелочи также находит объяснение при рассмотрении распределительных диаграмм. Кислотность растворов глицина остается практически постоянной в пределах 5.9–6.2 при изменении концентрации от 0.02 до 2.0 моль/л. Это значение pH лежит примерно в середине области существования аминокислоты в виде цвиттер-иона, а потому  $\beta_{\text{H}^+} \approx \beta_{\text{OH}^-}$ .

Таблица 2. Ионные равновесия с участием глицина

№	Равновесие	Константа
I	$\text{H}^+ + \text{Gly}^- \rightleftharpoons \text{HGly}^\pm$	$K_1 = 10^{9.78}$ [3]
II	$\text{H}^+ + \text{HGly}^\pm \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Gly}^+$	$K_2 = 10^{2.36}$ [3]
III	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly}^- \rightleftharpoons [\text{NiGly}]^+$	$k_1 = 10^{6.16}$ [7]
IV	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Gly}^- \rightleftharpoons [\text{NiGly}_2]^0$	$k_2 = 10^{11.11}$ [7]
V	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{Gly}^- \rightleftharpoons [\text{NiGly}_3]^-$	$k_3 = 10^{14.43}$ [7]

При введении в раствор  $\text{HGly}$  ионов  $\text{Ni}^{2+}$  система становится более сложной: никель способен образовывать с глицином ряд комплексов различного состава, в которых лиганд благодаря хелатному эффекту координирован бидентатно [6]. Соответствующие равновесия и их константы приведены в табл. 2. Термодинамический анализ показывает, что при  $\text{pH} < 3.5$  никель существует преимущественно в виде гексагидратов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , тогда как при более высоких pH раствора в комплексообразовании начинает принимать участие анион глицина  $\text{Gly}^-$ .

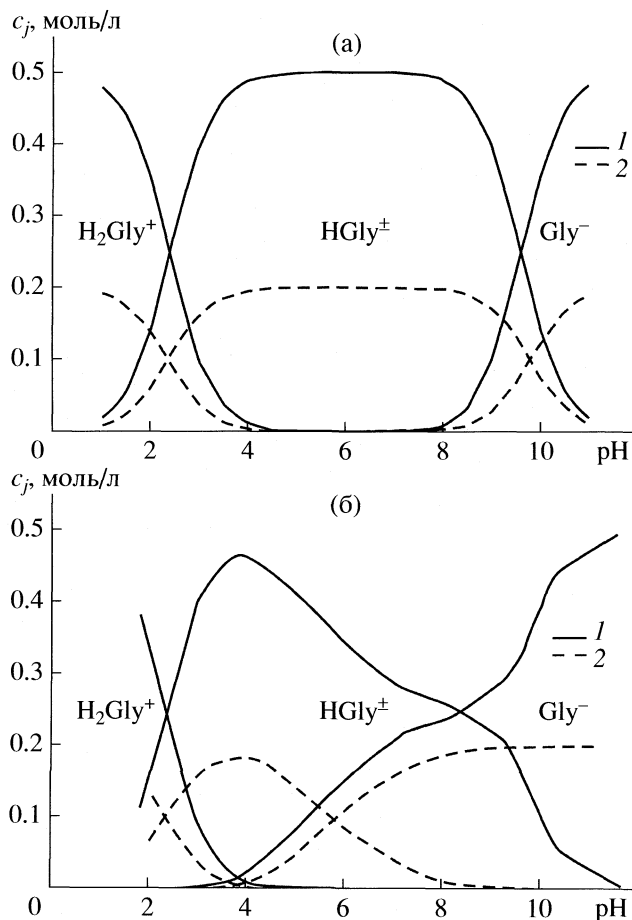


Рис. 3. Зависимости концентраций различных форм глицина в растворах  $x$  М  $\text{HGly}$  (а) и  $0.08$  М  $\text{NiCl}_2 + x$  М  $\text{HGly}$  (б) от pH при  $x = 0.20$  (1) и  $0.50$  (2).

Построенные с учетом всех ионных равновесий в системе распределительные диаграммы для глицина показаны на рис. 3б. Из их анализа следует, что, как и в случае чистых растворов аминокислоты, значение рН, при котором имеет место равенство концентраций  $\text{H}_2\text{Gly}^+$  и  $\text{HGly}^\pm$ , находится в пределах 2.3–2.5, незначительно изменяясь с ростом концентрации глицина. В этой же области проявляется максимум на зависимостях  $\beta - \text{pH}$ , полученных в растворах, содержащих ионы никеля, причем  $\text{pH}_1^{\text{max}} = -\text{p}K_2$  (рис. 2б).

Иначе обстоит дело с равновесием  $\text{HGly}^\pm \longleftrightarrow \text{Gly}^-$ : при  $c_{\text{HGly}} = 0.20$  моль/л равенство концентраций цвиттер-иона и аниона глицина наблюдается при рН 5.8, а при  $c_{\text{HGly}} = 0.50$  моль/л – при рН 9.8 (рис. 3б). Этим значениям рН при заданных концентрациях аминокислоты на кривых  $\beta - \text{pH}$  соответствуют вторые локальные максимумы (рис. 2б). Данный факт объясняется тем, что анион  $\text{Gly}^-$  принимает участие в образовании комплексов с ионами никеля, и в этом случае необходимо учитывать, что  $[\text{Gly}^-] = [\text{Gly}^-]' + [\text{Gly}^-]''$ , где  $[\text{Gly}^-]'$  и  $[\text{Gly}^-]''$  – концентрации свободных и “закомплексованных” анионов глицина соответственно. Тогда условие равенства концентраций  $[\text{HGly}^\pm] = [\text{Gly}^-]$  преобразуется к виду:

$$K_1[\text{H}^+][\text{Gly}^-]' = [\text{Gly}^-]' + [\text{Gly}^-]''$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{K_1} \left( 1 + \frac{[\text{Gly}^-]''}{[\text{Gly}^-]'} \right), \quad (5)$$

$$\text{pH}_2^{\text{max}} = -\text{p}K_1 - \lg \left( 1 + \frac{[\text{Gly}^-]''}{[\text{Gly}^-]'} \right).$$

Учитывая, что концентрация “закомплексованных” анионов глицина связана с содержанием комплексов соотношением

$$[\text{Gly}^-]'' = [\text{NiGly}^+] + 2[\text{NiGly}_2^0] + 3[\text{NiGly}_3^-]$$

и выражая концентрации комплексных частиц через соответствующие константы устойчивости, получаем

$$\frac{[\text{Gly}^-]''}{[\text{Gly}^-]'} =$$

$$= [\text{Ni}^{2+}] \{ k_1 + 2k_2[\text{Gly}^-]' + 3k_3([\text{Gly}^-]')^2 \}.$$

Если  $c_{\text{HGly}} < 6c_{\text{Ni}^{2+}}$ , т.е. когда никель находится в избытке по отношению к лиганду,  $[\text{Gly}^-]' \rightarrow 0$  и  $[\text{Gly}^-]''/[\text{Gly}^-]' \approx k_1[\text{Ni}^{2+}]$ . Тогда

$$\text{pH}_2^{\text{max}} \approx -\text{p}K_1 + \text{p}k_1 - \lg([\text{Ni}^{2+}]). \quad (7)$$

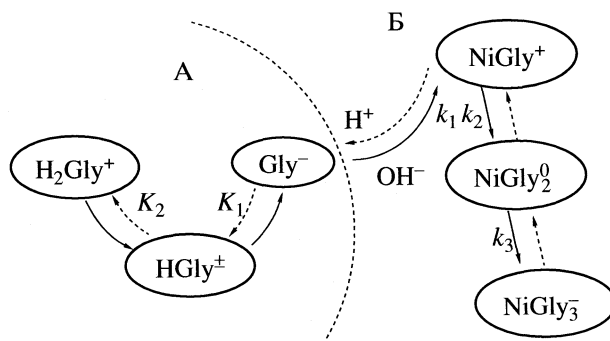
Следовательно, когда глицин находится в недостатке по отношению к ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , положение второго максимума буферной емкости определя-

ется, помимо константы равновесия для самой аминокислоты, устойчивостью ее комплексов с никелем,  $\text{pH}_2^{\text{max}}$  около 6.

Если  $c_{\text{HGly}} > 6c_{\text{Ni}^{2+}}$ , т.е. когда глицин находится в избытке, то  $[\text{Ni}^{2+}] \rightarrow 0$ , а, значит, согласно (6), и  $[\text{Gly}^-]''/[\text{Gly}^-]' \rightarrow 0$ . При этом  $\text{pH}_2^{\text{max}} = -\text{p}K_1$ , и максимум  $\beta$  наблюдается в щелочной области.

Анализ распределительных диаграмм, позволяет понять также, почему буферная емкость систем, содержащих ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , выше, чем у глицина той же концентрации. В отличие от чистого раствора аминокислоты, для которого в широком интервале рН 4–8 величина  $X_{\text{HGly}^\pm} \approx 1$  (рис. 3а), в растворах с ионами никеля область преобладания цвиттер-иона достаточно узка (рис. 3б), и при добавлении в систему ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  происходит резкое изменение концентраций  $\text{H}_2\text{Gly}^+$  или  $\text{Gly}^-$ , способствующее поддержанию постоянства рН. Из этой же диаграммы видно, что при  $c_{\text{HGly}} > 0.20$  моль/л нарушается симметричность полей преобладания катиона и аниона глицина, а потому  $\beta_{\text{H}^+} > \beta_{\text{OH}^-}$ .

Таким образом, проведенные исследования показали, что растворы глицина проявляют буферное действие в кислых и щелочных средах, пропорциональное их концентрации. При введении в раствор ионов никеля максимум буферной емкости в кислых средах сохраняется, тогда как положение второго максимума зависит теперь от соотношения  $c_{\text{Ni}^{2+}} : c_{\text{HGly}}$  – он проявляется либо в щелочных, либо в нейтральных средах. Характерной особенностью никельсодержащих электролитов является то, что величины буферной емкости по отношению к щелочи и кислоте для них заметно выше, чем аналогичные значения для растворов аминокислоты той же концентрации. Данный факт может быть объяснен с позиций ионных равновесий, реализующихся в рассматриваемых системах, которые удобно проиллюстрировать нижеприведенной схемой. На ней сплошными линиями показано направление смещения равновесия при добавлении ионов  $\text{OH}^-$ , а пунктирными – ионов  $\text{H}^+$ .



В растворах чистого глицина работает только часть А предложенной схемы. Введение в систему определенного количества ионов водорода вызывает эквивалентное увеличение концентрации протонированной формы аминокислоты, способствующее поддержанию постоянства рН. Добавление  $\text{OH}^-$ -ионов, напротив, приводит к тому, что в растворе увеличивается доля депротонированной формы, а высвобождающиеся протоны нейтрализуют введенную щелочь. Таким образом, буферная емкость растворов глицина определяется равновесными концентрациями его различных форм, которые, в свою очередь, зависят только от аналитической концентрации аминокислоты  $c_{\text{HGly}}$ .

Ионы никеля играют двойственную роль в формировании буферной емкости растворов с глицином. Их введение в электролит, с одной стороны, приводит к уменьшению равновесной концентрации лиганда в результате комплексообразования, и, следовательно, сопровождается снижением буферной емкости. С другой стороны, в системе появляется дополнительный канал "поглощения" ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  – за счет изменения долей различных комплексов (часть "Б"). В результате ионный состав никельсодержащих растворов меняется в значительно большей степени, чем у растворов чистого глицина, обеспечивая их заметно более высокую буферную емкость.

Итак, буферные свойства растворов, содержащих глицин, полностью определяются их ионным составом. Для того чтобы прогнозировать буферное действие этих систем, необходимо знать, как меняются равновесные концентрации различных

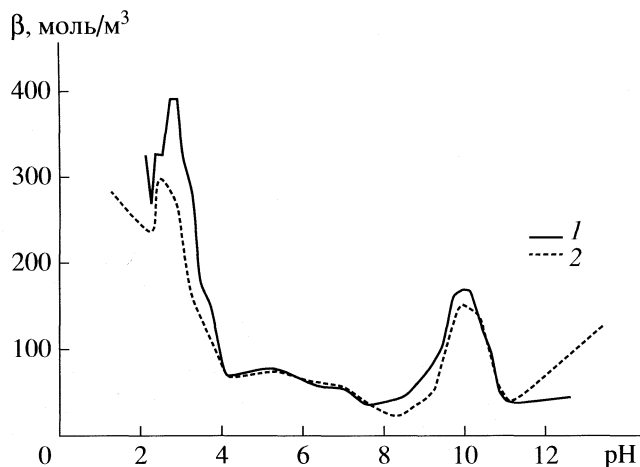


Рис. 4. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости буферной емкости от pH для раствора 0.08 М  $\text{NiCl}_2$  + 0.50 М  $\text{HGly}$ .

форм аминокислоты в зависимости от pH раствора с учетом комплексообразования. По определению, буферная емкость  $\beta = \Delta x / \Delta \text{pH}$ , где  $\Delta x$  – количество введенной в раствор щелочи или сильной кислоты. Исходя из анализа равновесий I–III (табл. 2), можно заключить, что прибавление  $\Delta x$  моль щелочи вызывает эквивалентное увеличение равновесных концентраций ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Gly}^-$  и уменьшение концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{H}_2\text{Gly}^+$ , т.е.  $\Delta x = \Delta([\text{OH}^-]) - \Delta([\text{H}^+]) + \Delta([\text{Gly}^-]) - \Delta([\text{H}_2\text{Gly}^+])$  и  $\Delta \text{pH} > 0$ . При добавлении кислоты pH раствора уменьшается, а концентрации участников ионных равновесий меняются противоположным образом. Тогда

$$\beta = \pm \frac{\Delta([\text{OH}^-]) - \Delta([\text{H}^+]) + \Delta([\text{Gly}^-]) - \Delta([\text{H}_2\text{Gly}^+])}{\Delta \text{pH}} \times 10^3. \quad (8)$$

Подставив в (8) рассчитанные на основании стандартного термодинамического анализа [5] равновесные концентрации частиц, мы получили теоретическую зависимость буферной емкости раствора состава 0.08 моль/л  $\text{NiCl}_2$  + 0.50 моль/л  $\text{HGly}$  от pH, которая сопоставлена с экспериментальной на рис. 4. Видно, что расчетная кривая дает хорошее качественное согласие с экспериментом, что позволяет прогнозировать буферное действие электролита в различных областях pH, основываясь на анализе соответствующих расщепительных диаграмм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пиццуски Я.Б. // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 4. С. 447.
2. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.: Мир, 1984. 484 с.
3. Kiss T., S6v6g6 I., Gergely A. // Pure & Applied Chemistry. 1991. V. 63. № 4. P. 597.
4. Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1962. Т. 7. № 8. С. 1788.
5. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 446 с.
6. Sigel H. Metal Ions in Biological Systems. N.Y.: Marcell Dekker Inc., 1979. V. 9. 280 p.
7. Новый справочник химика и технолога: в 7-ми т. С-Пб.: АНО НПО "Профессионал", 2004. Т. 3: Химическое равновесие. Свойства растворов. 998 с.

---

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**


---

УДК 541.8:541.13

**СОЛЬВАТАЦИЯ L-СЕРИНА В СМЕСЯХ ВОДЫ С НЕКОТОРЫМИ  
АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ ПРИ 298.15 К**

© 2009 г. И. Н. Межевой, В. Г. Баделин

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново**E-mail: inm@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2008 г.

Методом калориметрии растворения измерены интегральные энтальпии растворения  $\Delta_{\text{sol}}H^{\text{m}}$  L-серина в смесях воды с ацетонитрилом, 1,4-диоксаном, диметилсульфоксидом и ацетоном при концентрации органических растворителей до 0.32 мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$ ), сольватации ( $\Delta_{\text{solv}}H^{\circ}$ ) и переноса ( $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$ ) L-серина из воды в смешанный растворитель. Установлено, что зависимости  $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{solv}}H^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$  от состава водно-органических растворов носят экстремальный характер. Сделан вывод, что рассчитанные энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий аминокислоты с молекулами соразтворителей имеют положительные значения и увеличиваются в ряду ацетонитрил, 1,4-диоксан, ДМСО и ацетон. Полученные данные интерпретированы с точки зрения различных типов взаимодействий в растворах и влияния природы органических растворителей на термодимические характеристики растворения.

Сольватация, являясь начальной стадией биохимических процессов, определяет биологическую активность сложных по структуре белковых молекул. Изучение сольватации аминокислот (структурных единиц протеинов) в водно-органических растворителях необходимо для выяснения связи между сольватирующей способностью и их биологической активностью. Водно-органические растворители широко используются в биохимии и влияют на многочисленные параметры, например растворимость и стабильность белковых систем. Большинство органических растворителей не присутствует в клеточной или внеклеточной жидкости живых организмов. Однако многие из них находят широкое применение в фармакологии и косметике как растворители фармацевтических или косметических препаратов и компоненты раствора могут влиять на клеточные биологические растворы. Особый интерес представляет диметилсульфоксид (ДМСО), обладающий высокой проникающей способностью через животные ткани и использующийся в качестве лечебного средства и криопротектора лекарственных препаратов. Цель данной работы – изучить влияние различных по природе органических растворителей на процесс сольватации серина.

В данной работе представлены энтальпийные характеристики растворения L-серина (Ser) в водных растворах апротонных растворителей: ацетонитрила, 1,4-диоксана, ДМСО и ацетона.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Измерения интегральных энтальпий растворения проводили на герметичном четырехампуль-

ном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой, позволяющем проводить последовательные измерения серии тепловых эффектов при растворении нескольких навесок вещества в одном и том же объеме растворителя без перезарядки калориметрической ячейки [1]. Реакционная часть калориметра и все внутренние детали, соприкасающиеся с раствором, выполнены из титанового сплава ВТ-1. Емкость калориметрического стакана составили ~110 мл. Стабильность системы термостатирования в ходе калориметрических измерений поддерживалась с точностью  $10^{-3}$  К. Термометрическая и энергетическая чувствительности калориметра составляли  $2 \times 10^{-4}$  К/мм и  $1 \times 10^{-3}$  Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Компенсация теплового эффекта проводилась электрическим током. Для оценки точности и надежности работы калориметрической установки были измерены тепловые эффекты растворения KCl в воде при 298.15 К. Из десяти независимых измерений энтальпий растворения KCl в  $\text{H}_2\text{O}$  и данных по энтальпиям разведения [2] получено значение стандартной  $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ} = 17.23 \pm 0.06$  кДж/моль, которое хорошо согласуется с общепринятой величиной ( $17.22 \pm 0.33$  кДж/моль) [3].

Концентрация L-серина варьировалась в интервале 0.004–0.008 моль/кг. Величины энтальпий растворения  $\Delta_{\text{sol}}H^{\text{m}}$  аминокислоты в исследованной концентрационной области (до 0.008 моль/кг) не зависят от концентрации биомолекулы, поэтому за стандартные значения  $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$  приняты средние арифметические значения тепловых эффектов растворения  $\Delta_{\text{sol}}H^{\text{m}}$  из пяти–семи измерений. L-серин (Aldrich, 99%) перед экспериментом под-

**Таблица 1.** Стандартные энтальпии растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ , кДж/моль) и сольватации ( $-\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ , кДж/моль) L-серина в растворах вода–органические растворители при 298.15 К ( $m_y$  – моляльная концентрация органического растворителя, моль/кг)

$m_y$	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	$m_y$	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{sol}}H^\circ$
Ацетонитрил			1,4-Диоксан		
0.9398	11.09 ± 0.06	136.91	0.9856	11.31 ± 0.07	136.69
2.0138	11.21 ± 0.06	136.79	1.8623	11.65 ± 0.06	136.35
3.0809	11.34 ± 0.05	136.66	2.8515	12.01 ± 0.06	135.99
4.6407	11.33 ± 0.06	136.67	3.8270	12.34 ± 0.05	135.66
6.4379	11.24 ± 0.06	136.76	5.9301	12.84 ± 0.06	135.16
8.0947	11.00 ± 0.05	137.00	7.5345	13.04 ± 0.06	134.96
10.1267	10.64 ± 0.04	137.36	9.2298	13.18 ± 0.06	134.82
12.4893	10.15 ± 0.04	137.85	11.5061	13.29 ± 0.06	134.71
15.6863	9.53 ± 0.04	138.47	13.8411	13.20 ± 0.07	134.80
19.0207	8.80 ± 0.04	139.20	17.1490	12.69 ± 0.06	135.31
22.9105	8.11 ± 0.04	139.89	20.7778	11.69 ± 0.06	136.31
26.9312	7.52 ± 0.03	140.48	24.1332	9.87 ± 0.05	138.13
ДМСО			Ацетон		
1.4351	11.80 ± 0.06	136.20	0.5765	11.55 ± 0.05	136.45
2.6025	12.24 ± 0.05	135.76	1.4752	12.21 ± 0.06	135.79
3.2942	12.73 ± 0.06	135.27	3.4634	13.04 ± 0.06	134.96
4.5891	13.24 ± 0.06	134.76	4.3130	13.60 ± 0.07	134.40
5.8887	13.61 ± 0.07	134.39	5.8095	13.99 ± 0.08	134.01
7.2344	13.89 ± 0.07	134.11	7.1374	14.47 ± 0.07	133.53
9.1087	14.10 ± 0.07	133.90	9.0611	14.70 ± 0.07	133.30
11.6259	14.11 ± 0.07	133.89	10.6188	14.62 ± 0.07	133.38
13.8782	13.88 ± 0.05	134.12	13.7225	14.35 ± 0.07	133.65
16.0069	13.26 ± 0.06	134.74	17.2284	13.47 ± 0.07	134.53
17.7530	12.44 ± 0.05	135.56	19.1081	12.85 ± 0.06	135.15
20.5521	10.55 ± 0.05	137.45	24.0507	11.50 ± 0.06	136.50

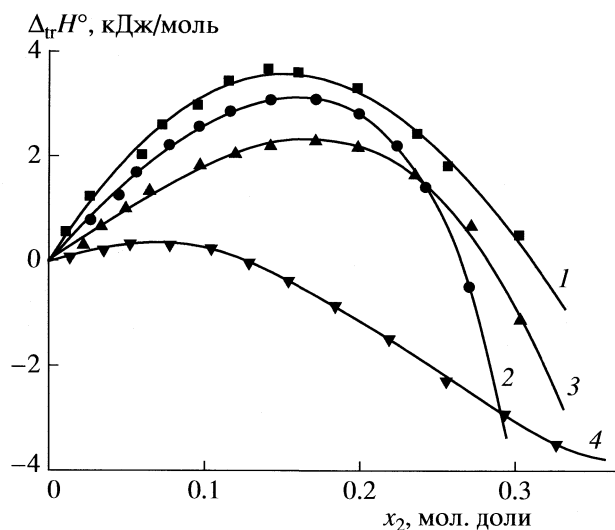
вергали перекристаллизации из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 343 К в течение 48 ч. Воду после деионизации дважды дистиллировали (удельная электропроводность  $10^{-5}$  Ом $^{-1}$  см $^{-1}$ ). Органические растворители очищали по методикам, описанным в [4]. Содержание воды контролировали титрованием по методу Фишера [5]. Оно не превышало (мас. %) в ацетонитриле – 0.03, 1,4-диоксане – 0.08, ДМСО – 0.05 и ацетоне – 0.07. Смеси готовили весовым методом.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  и расчетные по  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  для Ser в смешанных растворителях H $_2$ O – органический растворитель представлены в табл. 1. Значения  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  для L-серина рассчитаны по уравнению (1).

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ = \Delta_{\text{sol}}H^\circ - \Delta_{\text{sub}}H^\circ, \quad (1)$$

где энтальпия сублимации L-серина  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 148 \pm 4$  кДж/моль [6]. Зависимость энтальпий переноса  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$  для Ser из воды в водно-органические смеси от мольной доли соразтворителя ( $x_2$ ) представлены на рисунке. Как видно из рисунка, при изменении  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$  происходит перемена знака для Ser в растворах ацетонитрила при концентрации  $x_2 \sim 0.13$  мол. доли, в 1,4-диоксане при  $x_2 \sim 0.28$  мол. доли, в ДМСО при  $x_2 \sim 0.26$ , в ацетонитриле при  $x_2 \sim 0.31$  мол. доли. Это означает, что энтальпии переноса определяются различными вкладками с противоположными знаками от конкурирующих в растворе взаимодействий различной природы и сольватационных процессов. Для интерпретации наблюдаемых зависимостей использован модельный подход на основе взаимодействий растворенного вещества и соразтворителя, развитый в работах [7, 8]. В трехкомпонентных системах аминокислота–органический соразтворитель–вода молекулы гидратиро-



Зависимости энтальпий переноса ( $\Delta_{tr}H^\circ$ ) L-серина из воды в ее смеси с ацетоном (1), ДМСО (2), 1,4-диоксаном (3) и ацетонитрилом (4) от концентрации органического соразтворителя ( $x_2$ ) при 298.15 К.

ванных растворенных веществ находятся на достаточно близком расстоянии, чтобы их гидратные оболочки перекрывались. Получаемые  $\Delta_{tr}H^\circ$  для аминокислоты будут определяться суммой вкладов с различными знаками:

$$\Delta_{tr}H^\circ = -\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4, \quad (2)$$

где  $\Delta H_1$  – ион-биполярные взаимодействия, происходящие между цвиттер-ионными центрами аминокислоты и полярными группами органических растворителей;  $\Delta H_2$  – гидрофильно-гидрофильные групповые взаимодействия между ОН-группой аминокислоты и полярными группами соразтворителей, происходящие через образование водородной связи;  $\Delta H_3$  – гидрофобно-гидрофильные взаимодействия между неполярными частями аминокислоты или органических соразтворителей и ОН-группой серина или цвиттер-ионных центров аминокислоты;  $\Delta H_4$  – гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между неполярными частями аминокислоты и неполярных частей соразтворителей.

Согласно этой модели, первый и второй из этих типов взаимодействий вносит отрицательный, а третий и четвертые типы – положительные вклады в  $\Delta_{tr}H^\circ$ . Положительные значения  $\Delta_{tr}H^\circ$  для Ser в растворах исследованных соразтворителей для приведенных выше концентраций (рисунок) указывают на преобладание третьего ( $\Delta H_3$ ) и четвертого ( $\Delta H_4$ ) типов взаимодействий над остальными. После прохождения максимума  $\Delta_{tr}H^\circ$  начинают уменьшаться и переходят в отрицательные значения, что означает доминирование ион-биполярных и гидрофильно-гидрофильных взаимодействий. По-видимому, при увеличении кон-

центраций соразтворителя взаимодействия между полярными группами органических растворителей и ОН-группой серина в аминокислоте становятся более интенсивными, что приводит к увеличению доли экзо-эффектов в трехкомпонентном растворе.

Характер зависимости  $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$  существенно отличается от других в системе вода–ацетонитрил. Энтальпии переноса только в начальной области концентраций соразтворителя увеличиваются в положительную область и затем после размытого максимума начинают медленно уменьшаться, что определяется сильным отличием ацетонитрила по донорно-акцепторной способности и воздействием на структуру воды от других растворителей. Энтальпии смешения ацетонитрила в отличие от других соразтворителей положительны во всем интервале составов, за исключением области при незначительном содержании ацетонитрила [9]. Кроме того, электронодонорные свойства раствора увеличиваются при росте концентрации соразтворителя, и в результате экзотермичность растворения серина растет [10]. Максимумы при различных мольных долях органического растворителя показывают, что вклады от гидрофобно-гидрофильных и гидрофобно-гидрофобных групповых взаимодействий максимальны при соответствующих концентрациях соразтворителя.

Межчастичные взаимодействия в трехкомпонентных водных системах охарактеризованы в рамках теории МакМиллана–Майера [11] путем расчета энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий ( $h_{xy}$ ) аминокислоты с молекулами органических растворителей. Для их расчета концентрационная зависимость  $\Delta_{sol}H^\circ = f(m_y)$  аминокислоты в водно-органических растворах была аппроксимирована полиномом третьей степени:

$$\Delta_{sol}H^\circ = a_0 + a_1 m_y + a_2 m_y^2 + a_3 m_y^3, \quad (3)$$

где  $m_y$  – моляльная концентрация органического соразтворителя,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

Полученные коэффициенты уравнения (3) для Ser в водных растворах ацетонитрила, 1,4-диоксана, ДМСО и ацетонитрила представлены в табл. 2. Значения  $a_0$  соответствуют стандартным энтальпиям растворения L-серина в чистой воде и хорошо согласуются с полученными нами ранее и литературными данными:  $\Delta_{sol}H^\circ(\text{Ser}) = 11.01 \pm 0.09$  [12],  $\Delta_{sol}H^\circ = 11.49 \pm 0.06$  кДж/моль [13], 10.86 кДж/моль [14].

Для расчета энтальпийного коэффициента парных взаимодействий ( $h_{xy}$ ) использован коэффициент  $a_1$ , который связан с ним соотношением  $h_{xy} = a_1/2$  [15]. Полученные нами значения энтальпийных коэффициентов (Дж кг/моль<sup>2</sup>) парных взаимодействий L-серина с органическими соразтворителями и рассчитанные в этой работе данные



Таблица 2. Коэффициенты уравнения (3)

Вещество	$a_0$	$a_1$	$R$	$SD$	$N$
Ацетонитрил	$11.02 \pm 0.06$	$0.16 \pm 0.02$	0.999	0.061	12
1,4-Диоксан	$11.01 \pm 0.08$	$0.38 \pm 0.03$	0.996	0.077	12
ДМСО	$11.04 \pm 0.11$	$0.56 \pm 0.04$	0.996	0.078	12
Ацетон	$11.06 \pm 0.10$	$0.80 \pm 0.04$	0.994	0.105	12

для органических растворителей при 298.15 К, представлены ниже:  $79 \pm 11$  (ацетонитрил),  $191 \pm 15$  (1,4-диоксан),  $282 \pm 22$  (ДМСО),  $399 \pm 18$  (ацетон),  $568 \pm 27$  (EtOH) [16],  $825 \pm 27$  (PrOH) [16],  $1023 \pm 63$  (*i*-PrOH) [16].

Все коэффициенты имеют положительные значения во всех водно-органических растворителях и уменьшаются в ряду ацетон > ДМСО > 1,4-диоксан > ацетонитрил. Это означает, что эндотермические процессы, связанные со структурной перестройкой трехкомпонентного раствора и высвобождением молекул воды из гидратных оболочек аминокислот и органических растворителей, преобладают над прямыми взаимодействиями сольватированных полярных групп взаимодействующих молекул.

Наименьший коэффициент для ацетонитрила связан с высокой полярностью связи  $C \equiv N$  и слабыми межмолекулярными связями с водой. Увеличение  $h_{xy}$  при переходе к 1,4-диоксану связан с резким понижением дипольного момента молекулы ( $\mu = 3.92$  у ацетонитрила до 0 у 1,4-диоксана [17]). ДМСО, 1,4-диоксан и ацетон обладают ярко выраженными электронодонорными свойствами. Меньший коэффициент, наблюдаемый для 1,4-диоксана по сравнению с ДМСО связан, по-видимому, также с наличием циклической структуры молекулы, что понижает донорную способность атомов кислорода. Наличие в молекуле ацетона двух метильных групп способствует гидрофобной гидратации, проявляющейся в упрочнении водородных связей воды вокруг метильных групп [18]. Это способствует увеличению структурной перестройки раствора при взаимодействии сольватированных молекул, увеличению эндо-эффектов и росту  $h_{xy}$ . Более низкий коэффициент для раствора вода–ДМСО по сравнению с раствором вода–ацетон может быть связан с образованием водородных связей и дополнительным вкладом ион-дипольных взаимодействий молекулы диметилсульфоксида с заряженной карбоксильной группой серина через мостик  $O = S^+ \dots O-C-$  [19].

Изученные нами растворы содержат органические апротонные соразтворители различной природы: неполярный (1,4-диоксан), полярный (ацетон), диполярные (ДМСО, ацетонитрил). Поэтому представляло интерес сравнить полученные данные с изученными ранее протонными по-

лярными растворителями – спиртами. Коэффициенты для протонных полярных растворителей выше по сравнению с изученными. Это связано с наличием ОН-группы в молекулах спиртов, обладающей большей способностью образовывать донорно-акцепторные связи с водой и сильной структурированностью растворителей (этанол). В результате большей гидратации молекул спиртов по сравнению с изученными апротонными растворителями происходит ослабление взаимодействий Ser и органического соразтворителя.

Таким образом, на энтальпийные характеристики растворения серина оказывает влияние природа и структурные особенности молекул органического соразтворителя (полярные и неполярные, донорно-акцепторные способности), их концентрация и эффекты структурной перестройки трехкомпонентного раствора (дегидратация взаимодействующих веществ и гидрофобные эффекты).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и их научных руководителей МК-4905.2006.3 и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00369а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Межевой И.Н.* Влияние состава водно-органических растворителей и буферных систем на энтальпийные характеристики сольватации аминокислот и пептидов при 298.15 К: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2004. С. 37.
2. *Parker V.B.* // Washington. Ed. NSRDS-NBS 2, 1965. P. 66.
3. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
4. *Гордон А., Форд Р.* // Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
5. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
6. *Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г.* // Биофизика. 2005. Т. 50. № 6. С. 835.
7. *Franks H.S., Evans E.W.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 507.
8. *Engberts J.B.F.N.* Water – A Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N. Y.: Plenum Press, 1978. Chap. 4.

9. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Справочник. М.: Химия, 1970. 256 с.
10. Mayer U., Gerger W., Gutmann V. // Monath. Chem. 1977. V. 108. P. 489.
11. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
12. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1414.
13. Palecz B. // J. Thermal Analysis. 1998. V. 54. P. 257.
14. Lou Y., Lin R. // Thermochim. Acta. 1998. V. 316. P. 145.
15. Piekarski H., Tkaczyk M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3661.
16. Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 789.
17. Паркер А.Дж. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 10. С. 1270.
18. Ide M., Maeda Y., Kitano H. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7022.
19. Баделин В.Г., Куликов О.В., Крестов Г.А. // Биофизика. 1993. Т. 38. С. 213.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:536.6:532.14

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ ИОДИДОВ БАРИЯ И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298.15 К

© 2009 г. А. Н. Новиков\*, О. Ф. Ленина\*, В. А. Василёв\*\*

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

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

E-mail: uoboros@newmsk.tula.net

Поступила в редакцию 17.03.2008 г.

Методами калориметрии и денсиметрии исследованы теплоемкость и плотность растворов иодидов бария и тетрабутиламмония в N-метилпирролидоне (МП) при 298.15 К. Рассчитаны стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы ( $\overline{C}_{p2}^{\circ}$  и  $\overline{V}_2^{\circ}$ ) исследованных электролитов в МП.

Определены стандартные значения теплоемкости  $\overline{C}_{pi}^{\circ}$  и объема  $\overline{V}_i^{\circ}$  ионов  $Ba^{2+}$  и  $(C_4H_9)_4N^+$  в растворе МП при 298.15 К, в случае иона тетрабутиламмония согласующиеся с результатами расчета на основе тетрафениларсониевого–тетрафенилборатного и тетрафенилфосфониевого–тетрафенилборатного допущений. Полученные данные обсуждены в связи с особенностями сольватации в растворах изученных солей.

Данная работа – продолжение систематических исследований растворов электролитов и неэлектролитов в апротонном дипольном растворителе N-метилпирролидоне (МП). Ранее нами были изучены теплоемкости и объемные свойства растворов 1–1-электролитов в МП [1–4]. Определенный интерес представляет исследование растворов электролитов другого валентного типа, а также солей, содержащих органические ионы, например тетраалкиламмония, отличающиеся от типичных неорганических ионов большими размерами и малой поверхностной плотностью электрического заряда. В качестве объектов исследования нами выбраны иодиды бария и тетрабутиламмония, обладающие достаточно хорошей растворимостью в МП.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МП квалификации “ч.” высушивали молекулярными ситами марки 4А и подвергали двукратной перегонке под вакуумом. Содержание воды в образцах МП, определенное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.02 мас. %. Безводный  $BaI_2$  получали из дигидрата иодида бария квалификации “х. ч.”, который после двукратной перекристаллизации из бидистиллированной воды, сушили при 383–413 К в течение 24 ч. Иодид тетрабутиламмония квалификации “ч. д. а.” дважды перекристаллизовывали из ацетона (“х. ч.”) и сушили под вакуумом при 353–363 К в течение 10–12 ч. Приготовление растворов проводили в сухой камере, полностью исключаяющей контакт вещества с влагой воздуха.

Для измерения теплоемкости растворов ( $C_p$ ) использовали герметичный калориметр с изотермической оболочкой и платиновым термометром сопротивления в качестве датчика температуры [5]. Погрешность измерения  $C_p$  составляла не более  $\pm 1 \times 10^{-3}$  Дж/(г К). Для исследования плотности растворов ( $\rho$ ) использовали прецизионную пикнометрическую установку [6]. Погрешность измерения плотности растворов составляла  $\pm 2 \times 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений  $C_p$  и  $\rho$  приведены в табл. 1. Концентрационные зависимости  $C_p$  и удельных объемов  $V$  растворов  $BaI_2$ ,  $(C_4H_9)_4NI$  в МП, а также, для сравнения, 1–1-электролита  $RbI$  в МП (по данным [1]) представлены на рис. 1. Из графиков следует, что для исследованных электролитов, как для большинства неорганических солей, наблюдается уменьшение  $C_p$  и  $V$  растворов с ростом концентрации. Однако для каждого типа электролита зависимости  $C_p(V) = f(m)$  имеют некоторые особенности. По сравнению с растворами  $RbI$  для  $(C_4H_9)_4NI$  наблюдается значительно меньшее, а для  $BaI_2$  – большее изменение свойств с изменением концентрации соли. Два эффекта влияют на свойства растворов. С одной стороны, под действием электростатического поля ионов происходит разрушение связей между молекулами растворителя, что приводит к увеличению теплоемкости и объема раствора. С другой стороны, происходит ориентация молекул растворите-

**Таблица 1.** Средние значения теплоемкости ( $C_p$ , Дж/(г К)) и плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) растворов иодидов бария и тетрабутиламмония в МП при 298.15 К и различных концентрациях ( $m$ , моль/кг МП)

$m$	$C_p$	$m$	$\rho$
BaI <sub>2</sub>			
0.0000	1.753	0.0000	1.02802
0.0998	1.708	0.1019	1.06206
0.2000	1.667	0.2000	1.09406
0.2999	1.630	0.2999	1.12584
0.4999	1.561	0.5004	1.18758
0.7001	1.504	0.7508	1.26109
0.8502	1.465	0.9011	1.30330
1.0004	1.429	1.0002	1.33046
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI			
0.0000	1.753	0.0000	1.02802
0.0997	1.745	0.0999	1.03280
0.1502	1.742	0.1502	1.03565
0.2000	1.740	0.1999	1.03754
0.2500	1.736	0.2505	1.04021
0.3000	1.735	0.3001	1.04193
0.4002	1.729	0.4008	1.04645
0.5001	1.724	0.4996	1.04973
0.5501	1.721	0.5501	1.05204
0.7501	1.712	0.7504	1.05823
0.8107	1.709	0.8100	1.06048
1.0004	1.699	1.0004	1.06562

ля вокруг иона, формирование сольватных оболочек, что сопровождается уменьшением теплоемкости и объема [7–9], а также электрострикция, т.е. сжатие растворителя, что также приводит к уменьшению объема [9–11]. В растворах BaI<sub>2</sub> преобладает второй эффект, так как двухзарядный ион Ba<sup>2+</sup>, во-первых, способен, на наш взгляд, к формированию второй сольватной оболочки и, во-вторых, вызывает большую электрострикцию растворителя. Расчет стандартной энтропии ионов бария и рубидия в растворе МП при 298.15 К ( $S_{i(\text{МП})}^{\circ}$ ) на основании данных о термодинамиче-

ских функциях переноса  $\Delta G_{i(\text{пер})}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{i(\text{пер})}^{\circ}$  [12] и стандартной энтропии ионов в водном растворе ( $S_{i(\text{H}_2\text{O})}^{\circ}$ ) [13] приводит к значениям (в Дж/(моль К))

$S_{\text{Ba}^{2+}(\text{МП})}^{\circ} = -300.3$  и  $S_{\text{Rb}^{+}(\text{МП})}^{\circ} = -35.5$ , что подтверждает большую упорядоченность растворителя в сольватной оболочке иона бария.

В растворах (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NI отмеченные выше эффекты проявляются в значительно меньшей степени. Большой размер иона (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> и сильное экранирование алкильными группами положительного заряда, локализованного на атоме азота, приводят к образованию одной сольватной оболочки и незначительному эффекту электрострикции.

На основании экспериментальных значений  $C_p$  и  $\rho$  были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости  $\Phi_C$  и объемы  $\Phi_V$  иодидов бария и тетрабутиламмония в МП, концентрационные зависимости которых представлены на рис. 2. Величины  $\Phi_C(\text{BaI}_2)$  описываются линейной зависимостью от корня квадратного из моляльной концентрации раствора  $m$ , а для (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NI зависимость  $\Phi_C = f(m^{1/2})$  имеет заметный изгиб в области  $m \approx 0.5$ . Зависимости  $\Phi_V = f(m^{1/2})$  исследованных электролитов близки к линейным, но подобно связанным с ними и рассмотренным выше зависимостям  $V = f(m)$  отличаются тангенсом угла наклона.

Для нахождения стандартных парциальных мольных величин  $\overline{C}_{p2}^{\circ} = \Phi_C^{\circ}$  и  $\overline{V}_2^{\circ} = \Phi_V^{\circ}$ , соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимость  $\Phi_V = f(m^{1/2})$  для (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NI аппроксимирована уравнением вида

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

где  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты, а зависимости  $\Phi_C(\Phi_V) = f(m^{1/2})$  для BaI<sub>2</sub> и линейный участок зависимости  $\Phi_C = f(m^{1/2})$  для (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NI – уравнением линейной регрессии, с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности  $\Delta\Phi$ .

Значения  $\overline{C}_{p2}^{\circ}$  и  $\overline{V}_2^{\circ}$  иодидов бария и тетрабутиламмония в МП приведены в табл. 2. Неудивительно что полученные величины не соответствуют установленным нами ранее для 1–1-электролитов и простых ионов [2] соотношениям:

**Таблица 2.** Стандартные парциальные мольные теплоемкости ( $\overline{C}_{p2(i)}^{\circ}$ , Дж/(моль К)) и объемы ( $\overline{V}_{2(i)}^{\circ}$ , см<sup>3</sup>/моль) иодидов бария и тетрабутиламмония и ионов в МП при 298.15 К

Величина	BaI <sub>2</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NI	Ba <sup>2+</sup>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	Г
$\overline{C}_{p2(i)}^{\circ}$	214 ± 5	558 ± 10	126 ± 5	514 ± 10	44 ± 2 [3]
$\overline{V}_{2(i)}^{\circ}$	56.9 ± 0.3	306.7 ± 0.3	8.5 ± 0.3	282.5 ± 0.3	24.2 ± 0.2 [2]

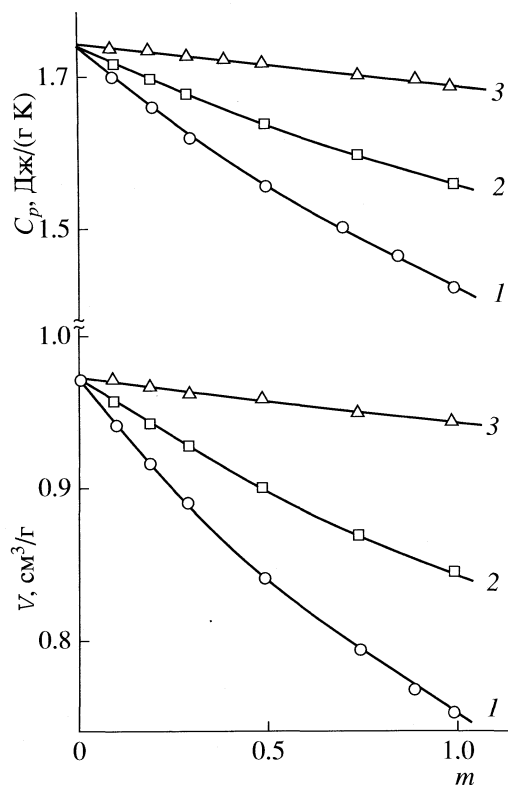


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельных теплоемкостей и объемов иодидов бария (1), рубидия (2) и тетрабутиламмония (3) в МП при 298.15 К.

$$\overline{C_{p2(i)}}^{\circ}(\text{МП}) = -0.602 \overline{C_{p2(i)}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}), \quad (2)$$

$$\overline{V_{2(i)}}^{\circ}(\text{МП}) = 0.784 \overline{V_{2(i)}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}), \quad (3)$$

где  $\overline{C_{p2(i)}}^{\circ}$  и  $\overline{V_{2(i)}}^{\circ}$  – стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы электролитов и ионов в МП и в воде. Это также подтверждает отмеченную выше специфику исследуемых растворов.

Разделение величин  $\overline{C_{p2}^{\circ}}$ ,  $\overline{V_2^{\circ}}$  на ионные составляющие проводили на основании значений  $\overline{C_{pi}^{\circ}}$  (МП),  $\overline{V_i^{\circ}}$  (МП) для иодид-иона в МП [2, 3] и исходя из условия аддитивности парциальных мольных величин. Результаты расчета приведены в табл. 2.

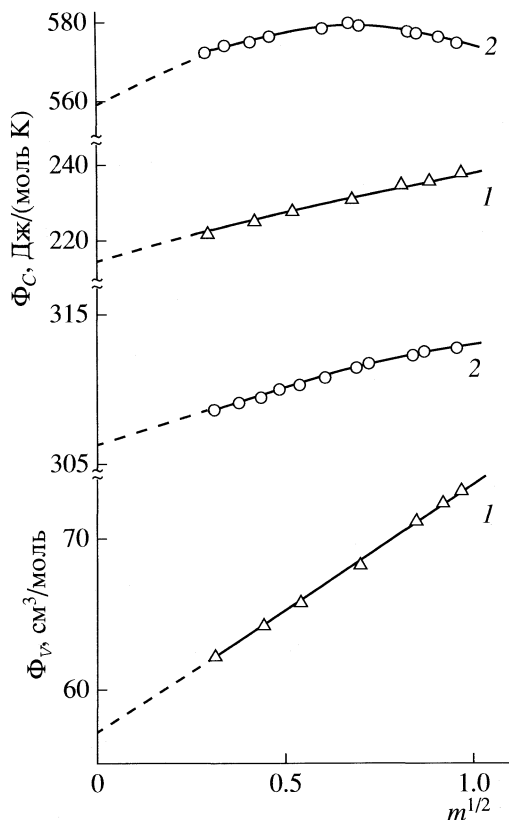


Рис. 2. Концентрационные зависимости кажущихся мольных теплоемкостей и объемов иодидов бария (1) и тетрабутиламмония (2) в МП при 298.15 К.

В литературе отмечается близость значений стандартных парциальных мольных теплоемкостей и объемов крупных тетраалкиламмониевых ионов в различных неводных растворителях [14–17]. В табл. 3 приведены литературные данные о  $\overline{C_{pi}^{\circ}}$  [12] и  $\overline{V_i^{\circ}}$  [16] катиона тетрабутиламмония в близких по свойствам МП апротонных диполярных растворителях ДМФА, ДМСО, пропиленкарбонате (ПК), ацетонитриле (АН), диметилацетамиде (ДМАА). Обращает на себя внимание хорошая согласованность значений  $\overline{C_{pi}^{\circ}}$  и  $\overline{V_i^{\circ}}$  для МП и других растворителей, особенно если принять во внимание тот факт, что они получены на основе разных по исходным посылкам методов деления величин  $\overline{C_{p2}^{\circ}}$  и  $\overline{V_2^{\circ}}$  иодида тетрабутиламмония

Таблица 3. Стандартные парциальные мольные теплоемкости ( $\overline{C_{pi}^{\circ}}$ , Дж/(моль К)) и объемы ( $\overline{V_i^{\circ}}$ , см³/моль) катиона тетрабутиламмония в апротонных диполярных растворителях при 298.15 К

Величина	МП	ДМСО	ДМФА	ПК	АН	ДМАА
$\overline{C_{pi}^{\circ}}$	514	–	517	496	513	–
$\overline{V_i^{\circ}}$	282.5	282	281	283	276	278

на ионные составляющие. Значения  $\overline{C}_{pi}^{\circ}$  и  $\overline{V}_i^{\circ}$  (табл. 3) рассчитаны на основании широкоиспользуемых для неводных растворов методов тетрафениларсониевого–тетрафенилборатного (ТАТБ) и тетрафенилфосфониевого–тетрафенилборатного допущений (ТФТБ) [14–20]. Шкала значений  $\overline{C}_{pi}^{\circ}$  и  $\overline{V}_i^{\circ}$  в МП основана на зависимостях (2), (3) [2–4]. Согласованность полученных величин для иона  $(C_4H_9)_4N^+$  в различных неводных растворителях, на наш взгляд, свидетельствует о близости разработанной нами шкалы ионных составляющих  $\overline{C}_{pi}^{\circ}$ ,  $\overline{V}_i^{\circ}$  и шкалы, опирающейся на метод ТАТБ–ТФТБ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
2. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1391.
3. Новиков А.Н., Василёв В.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 598.
4. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. // Там же. 2007. Т. 81. № 11. С. 1947.
5. Михайлин Б.В., Воробьев А.Ф., Василёв В.А. // Там же. 1982. Т. 56. № 8. С. 1937.
6. Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Василёв В.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. № 12. С. 2082.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
8. Василёв В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1458.
9. Василёв В.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 796.
10. Латышева В.А. Водно-солевые растворы. Системный подход. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. 344 с.
11. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перельгин и др. М.: Наука, 1987. 320 с.
12. Проблемы химии растворов. Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты / В.К. Абросимов, Г.А. Крестов, Г.А. Альпер и др. М.: Наука, 1998. 247 с.
13. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1981. Вып. 1–10.
14. Marcus Y. Ion Solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. 306 p.
15. Marcus Y., Hefter G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1996. V. 92. № 5. P. 757.
16. Marcus Y., Hefter G. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3405.
17. Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2154.
18. Alexander R., Parker A.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5539.
19. Dack M.R., Bird K.J., Parker A.J. // Aust. J. Chem. 1975. V. 28. P. 955.
20. Krumgalz B.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 1887.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК (541.124.2.7:541.452):542.61

### ВЛИЯНИЕ ВОДНО-АЦЕТОНОВОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИЦИЛГЛИЦИНА

© 2009 г. В. А. Исаева, В. В. Наумов, Ж. Ф. Гессе, В. А. Шарнин

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*E-mail: OXT705@ISUCT.RU*

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

Потенциометрическим методом определены константы протонирования и диссоциации глицилглицина в растворителе вода–ацетон переменного состава при ионной силе растворов 0.1 М ( $\text{NaClO}_4$ ) и температуре 298 К. Проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в смещение кислотно-основных равновесий.

Многочисленные исследования влияния природы растворителя на кислотно-основные свойства протонированных аминов позволили выявить ряд закономерностей [1]. В продолжение этих работ изучено влияние среды на кислотно-основные свойства лигандов карбоксилатного типа – уксусной кислоты и глицина [2–5].

В настоящей работе в качестве объекта для изучения выбран простейший представитель ряда дипептидов глицилглицин, имеющий не только амино- и карбоксильную группы, способные к диссоциации и протонированию, но и пептидную связь, которая обуславливает специфику кислотно-основных взаимодействий функциональных концевых групп глицилглицина по сравнению с соответствующей аминокислотой (глицином).

В водном растворе кислотно-основные свойства глицилглицина изучены достаточно хорошо, исследованию протолитических равновесий глицилглицина в смешанных растворителях посвящены лишь отдельные работы [6, 7].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы кислотно-основных равновесий глицилглицина определяли потенциометрическим методом с использованием электродной пары стеклянный – хлорсеребряный электрод при ионной силе растворов 0.1 М ( $\text{NaClO}_4$ ) и температуре 298 К.

Для определения констант кислотной диссоциации глицилглициний-иона использовали серии растворов глицилглицина на 50% нейтрализованных хлорной кислотой. Константы диссоциации глицилглицина определены потенциометрическим титрованием раствора хлорной кислоты ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л) раствором глицилглицината натрия ( $7 \times 10^{-2}$  моль/л). Дозировку титранта осуществляли весовым способом с помощью микрошприца.

Для уменьшения диффузионного потенциала на концах электролитического мостика раствор

электрода сравнения готовили на основе водно-ацетонного растворителя соответствующего состава.

Для приготовления растворов использовали глицилглицин (фирма “Fluka”),  $\text{NaOH}$  (“х. ч.”),  $\text{HClO}_4$  (“х. ч.”), ацетон (“х. ч.”) без дополнительной очистки и перекристаллизованный  $\text{NaClO}_4$  (“ч.”). Раствор глицилглицината натрия готовили по точным навескам эквимольных количеств щелочи (в виде насыщенного бескарбонатного раствора) и глицилглицина.

Для расчета констант равновесий реакций по экспериментальным данным на ЭВМ использовали программу РНМЕТР [8]. Экспериментальную погрешность определения констант кислотно-основных равновесий оценивали с помощью критерия Стьюдента при доверительной вероятности 95% (при обработке результатов не менее пяти параллельных опытов).

При анализе полученных данных с позиций сольватационного подхода [1] экспериментальные значения констант кислотно-основных равновесий принимали за стандартные значения этих величин. Такое допущение приемлемо, поскольку полученные в работе константы отличаются от приведенных в литературе к нулевой ионной силе [9, 10] не более чем на 0.14 логарифмических единиц, что не имеет принципиального значения для качественной оценки сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Будучи амфотерным соединением, глицилглицин существует в растворе в четырех формах, находящихся в равновесии:

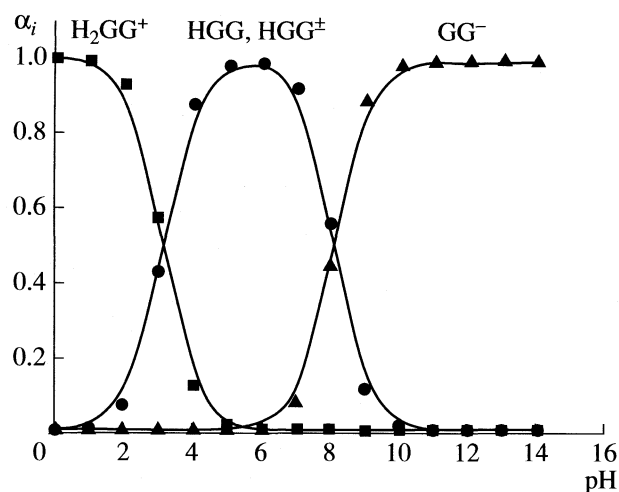
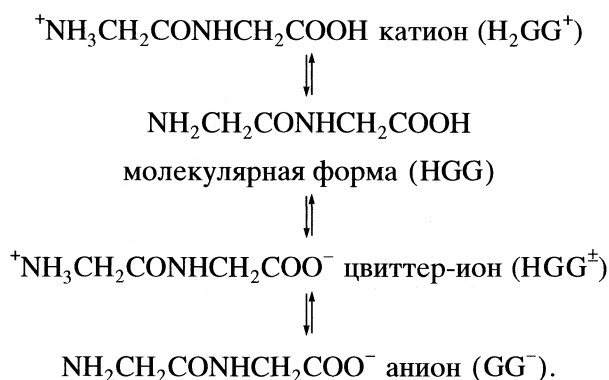


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе глицилглицина ( $\alpha_i$  – доля частиц).



Доля указанных частиц в растворе зависит от pH среды, что хорошо видно из диаграммы равновесий (рис. 1). Смещение равновесия цвиттер-ион – нейтральная молекула не связано с изменением в растворе концентрации протона, поэтому доля этих частиц относительно друг друга не зависит от pH среды.

Таблица 1. Константы кислотно-основного взаимодействия глицилглицина в водном растворе

$pK_1$	$pK_2$	Источник
3.07	8.12	наши данные
3.12	8.09	[11]
3.03	8.05	[12]
3.11	8.15	[13]
3.08	8.00	[14]
3.16	8.15	[15]

Примечание.  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\mu = 0.1 (\text{NaClO}_4)$ ; в случае  $pK_1 = 3.03$  величина  $\mu = 0.1 (\text{KCl})$ .

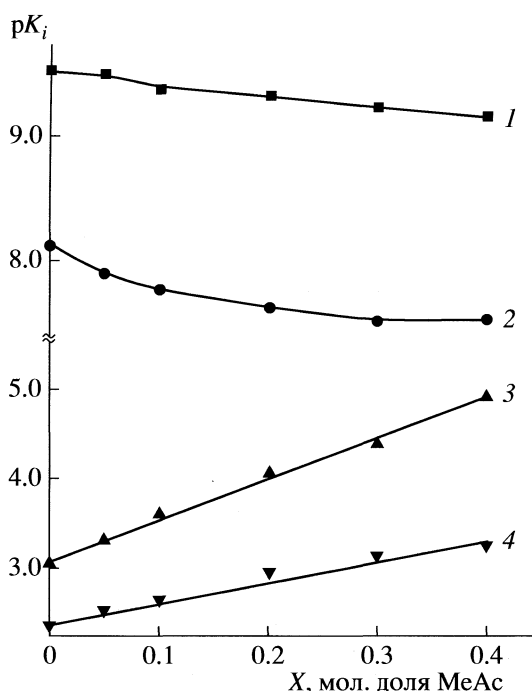
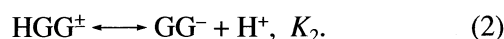
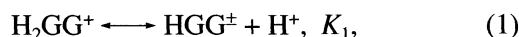


Рис. 2. Зависимости констант диссоциации: 1 – глицина [2], 2 – глицилглицина, 3 – глицилглициний-иона, 4 – глициний-иона [2] от состава водно-ацетонового растворителя. В случае 1 и 4 значения констант получены при ионной силе растворов 0.3 М ( $\text{NaClO}_4$ ).

В водном растворе глицилглицин находится в виде цвиттер-иона и для него характерны две реакции кислотно-основного взаимодействия:



Константы диссоциации глицилглициний-иона ( $pK_1$ ) и глицилглицина ( $pK_2$ ), полученные нами в водном растворе, хорошо согласуются с литературными данными [11–15] (табл. 1).

Добавка в раствор ацетона по-разному влияет на смещение кислотно-основных равновесий дипептида (табл. 2). Графическая зависимость  $pK_1$  от концентрации ацетона в растворе ( $X_{\text{MeAc}}$ ) отражает влияние состава растворителя на равновесие реакции отщепления протона от карбоксильной группы и имеет монотонно возрастающий вид, что характерно для кислотной диссоциации незаряженных кислот (рис. 2).

Диссоциация глицилглицина в водном растворе идет по аминогруппе. Как показывает анализ литературных данных, проведенный в работе [1], для большинства аминов характерен экстремальный вид зависимости константы кислотной диссоциации протонированной аминогруппы от состава водно-органического растворителя при положении минимума в области 0.20–0.40 мол. доли органического компонента. В настоящей работе изу-

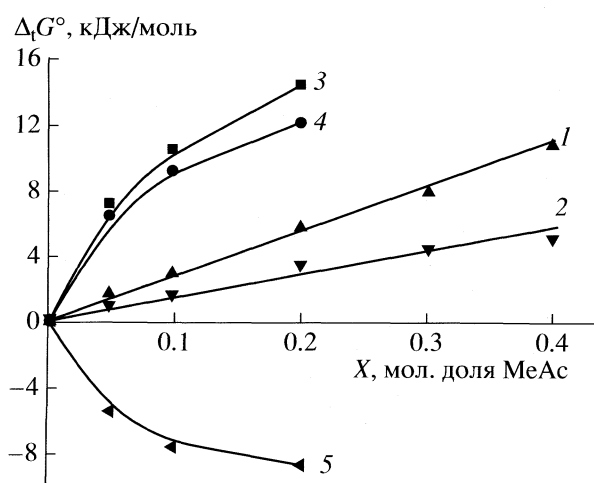


ченная область составов водно-ацетонового растворителя не позволяет сделать однозначный вывод о наличии минимума на зависимости  $pK_2 = f(X_{\text{MeAc}})$ . Однако до содержания ацетона в смеси 0.30 мол. доли наблюдается увеличение константы равновесия реакции диссоциации глицилглицина (рис. 2).

Сравнение констант кислотно-основных взаимодействий глицилглицина с аналогичными данными для глицина [2] показывает, что основность протонированной аминокислоты дипептида в воде и водных растворах ацетона ниже основности соответствующей аминокислоты. Кислотность глициний-иона по сравнению с глицилглициний-ионом, напротив, выше (рис. 2). При этом увеличение содержания ацетона в растворе вызывает более значительное изменение констант кислотно-основных взаимодействий глицилглицина, чем глицина.

Рассмотрим реакции (1) и (2) с позиций сольватационного подхода. Отсутствие данных об изменении энергии Гиббса сольватации глицилглицина не позволяет провести полный термодинамический анализ изучаемых равновесных процессов. Однако, используя данные о  $\Delta_f G^\circ$  протона в водно-ацетоновых растворителях [16], для каждой из изучаемых реакций можно рассчитать разницу между изменением энергии Гиббса пересольватации продукта диссоциации и исходной частицы. Таким образом, величина и знак  $\Delta_f G_r^\circ$  будут определяться соотношением двух вкладов:

$$\Delta_f G_{r1}^\circ = \underbrace{\Delta_f G^\circ(\text{H}^+)}_{\text{I}} + \underbrace{\Delta_f G^\circ(\text{HGG}^\pm) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{GG}^\pm)}_{\text{II}}, \quad (3)$$



**Рис. 3.** Влияние состава водно-ацетонового растворителя на изменение энергии Гиббса реакции диссоциации глицилглициний-иона (1) и глициний-иона [2] (2) и сольватации реагентов: 3 –  $(\Delta_f G^\circ(\text{HGG}^\pm) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{GG}^\pm))$ , 4 –  $(\Delta_f G^\circ(\text{HG}^\pm) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{G}^\pm))$ , 5 –  $\Delta_f G^\circ(\text{H}^+)$  [16].

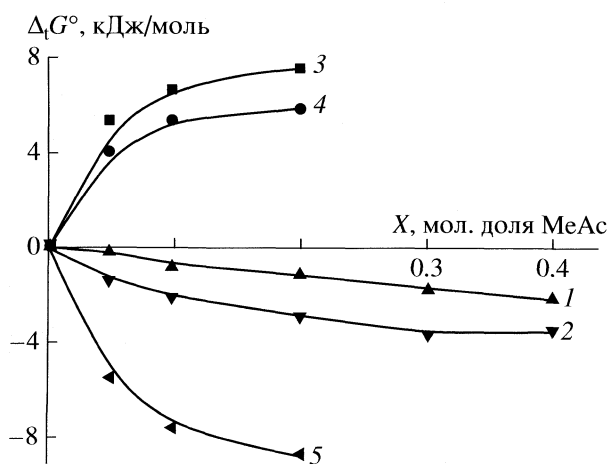
**Таблица 2.** Константы кислотно-основных равновесий ( $pK_i \pm 0.03$ ) в водно-ацетоновых растворах глицилглицина ( $X$  – содержание ацетона) при 298 К и  $\mu = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{NaClO}_4$ )

$X$ , мол. доли	$pK_1$	$pK_2$
0.00	3.07	8.12
0.05	3.31	7.89
0.10	3.60	7.76
0.20	4.06	7.63
0.30	4.39	7.49
0.40	4.93	7.52

$$\Delta_f G_{r2}^\circ = \underbrace{\Delta_f G^\circ(\text{H}^+)}_{\text{I}} + \underbrace{\Delta_f G^\circ(\text{GG}^-) - \Delta_f G^\circ(\text{HGG}^\pm)}_{\text{II}}. \quad (4)$$

Как показывает рис. 3, для реакции (1) величина  $[\Delta_f G^\circ(\text{HGG}^\pm) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{GG}^\pm)]$  вносит основной вклад в увеличение  $\Delta_f G_{r1}^\circ$ . Для реакции (2), напротив,  $\Delta_f G^\circ$  сольватации протона преобладает над разницей  $\Delta G^\circ$  пересольватации глицилглициний-иона и нейтральной формы дипептида и, таким образом, определяет отрицательный знак величины  $\Delta_f G_{r2}^\circ$  (рис. 4).

Из [16] известно, что изменение энергии Гиббса пересольватации заряженных частиц карбоксилатного типа в водно-ацетоновых растворителях имеет большое положительное значение. На основании этого можно предположить, что при добавлении в водный раствор ацетона происходит дестабилизация нейтральной формы дипеп-



**Рис. 4.** Влияние состава водно-ацетонового растворителя на изменение энергии Гиббса реакции диссоциации глицина [2] (1) и глицилглицина (2) и сольватации реагентов: 3 –  $(\Delta_f G^\circ(\text{G}^-) - \Delta_f G^\circ(\text{HG}^\pm))$ , 4 –  $(\Delta_f G^\circ(\text{GG}^-) - \Delta_f G^\circ(\text{HGG}^\pm))$ , 5 –  $\Delta_f G^\circ(\text{H}^+)$  [16].

тида. Если предположение верно, то для реакции (1) пересольватация глицилглицина способствует росту  $\Delta G_r^\circ$ , а для реакции (2), напротив, благоприятствует смещению равновесия в сторону диссоциации.

Сольватационный подход к рассмотрению реакций позволяет также проанализировать причины более сильного влияния состава водно-ацетонного растворителя на константы кислотно-основных равновесий глицилглицина по сравнению с глицином. Необходимые для такого анализа величины  $\Delta G^\circ$  реакций диссоциации глициний-иона ( $H_2G^+$ ) и глицина ( $HGG^\pm$ ) рассчитали, используя константы равновесных процессов из работы [2]. По уравнениям, аналогичным (3) и (4), нашли численные значения вкладов II в изменение  $\Delta G^\circ$  реакций кислотно-основных взаимодействий глицина.

Рис. 3 показывает, что вклад II из уравнения (3) для глицилглицина больше, чем соответствующая величина для глицина, что приводит к большему росту в водно-ацетонном растворителе  $\Delta G^\circ$  реакции диссоциации глицилглициний-иона, чем глициний-иона.

В случае диссоциации нейтральных частиц (рис. 4), напротив, разница между изменением энергии Гиббса пересольватации глицинат-иона ( $G^-$ ) и глицина превышает величину [ $\Delta_r G^\circ(GG^-) - \Delta_r G^\circ(HGG^\pm)$ ] и, таким образом, определяет более интенсивное изменение  $\Delta G^\circ$  реакции диссоциации глицилглицина относительно глицина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексообразование в неводных растворах / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. 256 с.
2. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1421.
3. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Там же. 1997. Т. 71. № 8. С. 1371.
4. Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Исаева В.А. // Там же. 1995. Т. 69. № 6. С. 994.
5. Исаева В.А., Ганичева Н.В., Шарнин В.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 12. С. 2151.
6. Azab H., El-Nady A., Hamed M. // J. Chin. Chem. Soc. (Taipei). 1995. V. 42. P. 769.
7. Chakraborty D., Bhattacharya P. // Indian J. Chem. 1996. V. 35A. P. 37.
8. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
9. Werner E., Rode B. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 93. P. 27.
10. King E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1975. V. 71. P. 88.
11. Surdy P., Rubini P., Gajda T. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 346.
12. Bordignon-Luiz M., Szpoganics B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 254. P. 345.
13. Sigel H., Priejs B., Martin R. // Ibid. 1981. V. 56. P. 45.
14. Brunetti A., Lim M., Nancollas G. // J. Chem. Soc. 1986. V. 90. P. 5120.
15. Yamauchi O., Hirano Y., Nakao Y., Nakaxara A. // Can. J. Chem. 1969. V. 47. P. 3441.
16. Wells C.F. // J. Chem. Faraday Trans. 1979. V. 75. P. 53.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК 544.3:547.466

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ  
ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ  $Zn^{2+}$  С D,L-ТРИПТОФАНом  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

© 2009 г. Л. А. Кочергина, О. М. Дробилова

Ивановский государственный химико-технологический университет

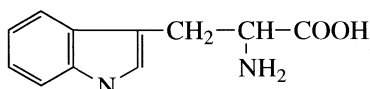
E-mail: kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 03.04.2008 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты реакций образования комплексов D,L-триптофана с двухзарядным ионом цинка. Тепловые эффекты взаимодействия раствора аминокислоты с раствором цинка(II) измерены при температурах: 288.15; 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 на фоне  $KNO_3$ ; при этих же условиях определены и теплоты разбавления раствора нитрата цинка в растворах фонового электролита для внесения соответствующих поправок. Термохимические результаты обработаны с учетом ступенчатых равновесий; наряду с реакциями комплексообразования приняты во внимание “побочные” протолитические процессы. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования. Рассмотрено влияние температуры на тепловые эффекты реакций комплексообразования в системе  $\beta$ -аланин–ионы цинка(II).

Изучение процессов комплексообразования аминокислот с катионами  $d$ -элементов, участвующими в биологических процессах, дает ценную информацию для решения проблем молекулярной биологии. Эти данные необходимы также для анализа термодинамических характеристик реакций образования координационных соединений в водном растворе.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана  $\beta$ -( $\beta$ -индол)- $\alpha$ -аминопропионовая кислота, одна из важнейших природных аминокислот (Трп):



На основании анализа литературных данных [1–7] можно полагать, что наиболее вероятными значениями термодинамических констант устойчивости иона  $Zn^{2+}$  с анионом  $Trp^-$  при 298.15 К будут  $\lg \beta_1^0 = 5.59 \pm 0.03$  и  $\lg \beta_2^0 = 9.96 \pm 0.05$ . Для интерпретации результатов калориметрических измерений выбранные значения термодинамических констант устойчивости комплексов аминокислоты с ионом цинка (II) были пересчитаны на фиксированные значения ионной силы по уравнению, предложенному в [8]:

$$\lg \beta^c = \lg \beta^0 - \Delta Z^2 A \left( \frac{I^{1/2}}{1 + 1.6I^{1/2}} \right) + bI, \quad (1)$$

где  $\beta^c$  и  $\beta^0$  – концентрационная и термодинамическая константы устойчивости;  $\Delta Z^2$  – разность

квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $A$  – постоянная предельного закона Дебая, равная 0.5107 при 25°C в водном растворе;  $b$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – значение ионной силы раствора.

Имеется лишь одна работа [6], посвященная определению тепловых эффектов процессов образования комплексов цинка(II) с D,L-триптофаном в водном растворе. Авторы [6] калориметрическим методом определили тепловые эффекты реакций образования комплексных частиц  $ZnTrp^+$  и  $ZnTrp_2$ . Опыты проводились при 25°C и ионной силе 0.1 на фоне нитрата калия. В результате исследования были получены следующие данные:  $\Delta H_{\beta_1} = -12.1$  кДж/моль и  $\Delta H_{\beta_2} = -24.3$  кДж/моль. Концентрационная и температурная зависимости энтальпий реакций комплексообразования в системе цинк(II)–D,L-триптофан не исследовались вовсе.

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение теплот комплексообразования D,L-триптофана с ионом цинка(II) при температурах 288.15, 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 (фоновый электролит  $KNO_3$ ), а также изучение влияния структуры лиганда, концентрации фонового электролита и температуры на термодинамические характеристики процессов образования комплексов; расчет стандартных термодинамических характеристик изучаемых реакций.

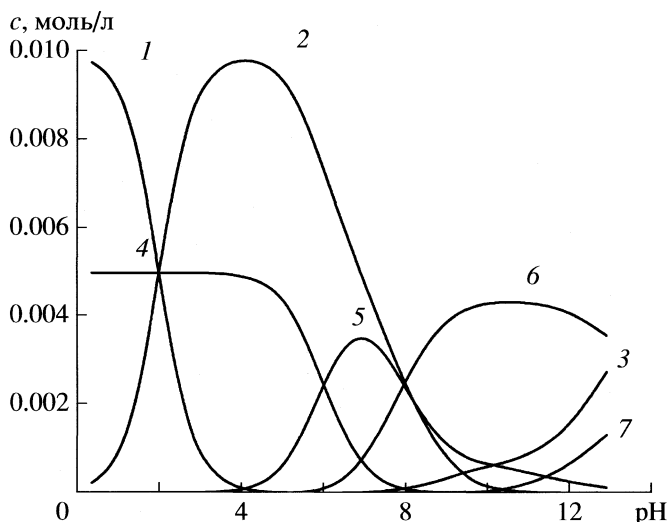


Диаграмма равновесий в системе цинк–D,L-триптофан в водном растворе при 298.15 К, значении ионной силы 0.1 М и соотношении [металл] : [лиганд] 1 : 2 (1 –  $\text{H}_2\text{Trp}^+$ , 2 –  $\text{HTrp}^+$ , 3 –  $\text{Trp}^-$ , 4 –  $\text{Zn}^{2+}$ , 5 –  $\text{ZnTrp}^+$ , 6 –  $\text{ZnTrp}_2$ , 7 –  $\text{ZnOH}^+$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат D,L-триптофана фирмы “Reanal” (Венгрия), хроматографически гомогенный без дальнейшей очистки, содержание основного вещества 99.5%. Перед приготовлением растворов кристаллическую аминокислоту высушивали при 353 К до постоянной массы. Раствор D,L-триптофана заданной концентрации готовили растворением точной навески аминокислоты в бидистиллированной воде непосредственно перед проведением calorиметрического эксперимента. Исходное значение pH создавали добавлением к раствору аминокислоты рассчитанного количества раствора KOH. Титрованный раствор KOH готовили из реактива марки “х. ч.” по стандартной методике [9]. Для создания ионной силы использовали нитрат калия, перекристаллизованный из бидистиллята [10]. Измерения теплот смешения и разведения раствора нитрата цинка(II) с раствором триптофана проводили в calorиметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой “температура–время” [11]. Calorиметр калибровали по току. Объем calorиметрической жидкости составлял 50.10 мл. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью  $5 \times 10^{-5}$  г.

С целью подбора концентрационных условий определения тепловых эффектов реакций образования комплексов цинка(II) с D,L-триптофаном проводили предварительные расчеты ионных равновесий в изучаемой системе. Равновесный состав растворов до и после каждого опыта рассчитывали по программе “RRSU” [11]. Для выбора оптимальных условий измерения тепловых эф-

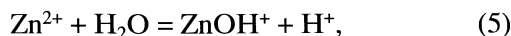
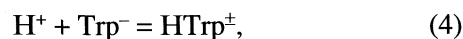
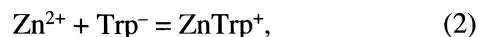
фектов реакций комплексообразования строили зависимости равновесных концентраций частиц в системе  $\text{Zn}^{2+}$ –D,L-триптофан от величины pH раствора. На рисунке в качестве примера приведена диаграмма равновесий в указанной системе. Видно, что при  $\text{pH} \geq 10$  образуется преимущественно частица  $\text{ZnTrp}_2$  и присутствует значительное количество гидроксокомплекса, что нежелательно для проведения calorиметрических измерений.

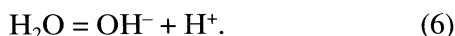
Для определения энтальпий образования комплексов цинка(II) с D,L-триптофаном измеряли теплоты взаимодействия раствора  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  с раствором аминокислоты, а также необходимые теплоты разведения  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  в растворе фонового электролита. Как показал расчет ионных равновесий, при pH 9.3 существуют две частицы, в состав которых входит цинк(II): 28%  $\text{ZnTrp}^+$  и 72%  $\text{ZnTrp}_2$ . Доли образования комплексных частиц в растворе изменяли, варьируя соотношения [металл] : [лиганд]. Так, с повышением отношения [металл] : [лиганд] до 1 : 6 ион цинка(II) вступает в реакцию образования одно- и дикоординированного комплексов на 5 и 95% соответственно.

Опыты проводили при 288.15, 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 на фоне нитрата калия. При измерении энтальпий образования комплексных частиц иона  $\text{Zn}^{2+}$  с триптофаном в качестве calorиметрической жидкости служил раствор лиганда с заданным значением ионной силы ( $\text{KNO}_3$ ) и pH 9.5 объемом 50.10 мл. В стеклянную ампулу вводили точную навеску раствора  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (начальная концентрация 0.8742 моль/кг раствора, навеска 0.28–0.29 г). Значения энтальпий смешения ( $\Delta_{\text{mix}}H$ ) и разведения ( $\Delta_{\text{dil}}H$ ) находили в виде среднеарифметических величин трех–четырёх опытов, погрешность вычисляли как среднеквадратичное отклонение. Соотношение [металл] : [лиганд] в конце calorиметрического опыта составляло 1 : 2, 1 : 4 и 1 : 6 соответственно. Значение pH в ходе calorиметрического опыта контролировали с помощью pH-метра ИПЛ-311; близкое совпадение экспериментальной и рассчитанной величины pH ( $\pm 0.10$ – $0.20$  ед. pH) свидетельствовало о корректности интерпретации результатов calorиметрических измерений.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработку экспериментальных данных проводили по программе “RRSU” с учетом протекания в системе следующих реакций:





Тепловые эффекты реакций образования комплексов состава  $\text{ZnTrp}^+$ ,  $\text{ZnTrp}_2$  рассчитывали решением системы двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_1 = \alpha_1[\text{ZnTrp}^+]\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnTrp}^+) + \alpha_1[\text{ZnTrp}_2]\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnTrp}_2) + \alpha_1[\text{HTrp}^-]\Delta_{\text{ass}}H + \alpha_1[\text{OH}^-]\Delta H_w, \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{mix}}H_2 - \Delta_{\text{dil}}H_2 = \alpha_2[\text{ZnTrp}^+]\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnTrp}^+) + \alpha_2[\text{ZnTrp}_2]\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnTrp}_2) + \alpha_2[\text{HTrp}^-]\Delta_{\text{ass}}H + \alpha_2[\text{OH}^-]\Delta H_w, \quad (8)$$

соответствующих двум различным соотношениям  $M : L$  (Экспериментально найденные тепловые эффекты смешения и разведения обозначены разными нижними индексами для соответствующего соотношения  $M : L$ ).

Здесь  $\Delta_{\text{mix}}H$  – тепловой эффект (кДж/моль) смешения раствора D,L – триптофана с нитратом цинка(II) при соотношении [металл] : [лиганд] 1 : 2, 1 : 4 или 1 : 6;  $\Delta_{\text{dil}}H$  – тепловой эффект (кДж/моль) разведения раствора нитрата цинка(II) в растворе фонового электролита;  $\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnTrp}^+)$  и  $\Delta_{\text{comp}}H(\text{ZnTrp}_2)$  – тепловые эффекты реакций образования комплексов  $\text{ZnTrp}^+$  и  $\text{ZnTrp}_2$  соответственно;  $\Delta_{\text{ass}}H$  – тепловой эффект присоединения протона к депротонированному аниону аминокислоты [12];  $\Delta H_w$  – тепловой эффект образования воды из ионов [13]  $\alpha_1[\text{ZnTrp}^+]$ ,  $\alpha_1[\text{ZnTrp}_2]$ ,  $\alpha_1[\text{HL}^\pm]$  и  $\alpha_1[\text{OH}^-]$  – полнота протекания процессов образования частиц  $\text{ZnTrp}^+$ ,  $\text{ZnTrp}_2$ , присоединения протона к депротонированному аниону D,L-триптофана и образования воды соответственно.

Полноту образования комплексных частиц рассчитывали по соотношениям вида:

$$\alpha_1 = [\text{ZnTrp}^+]_{\text{кон}} / c_{\text{Zn}}^\circ, \quad (9)$$

$$\alpha_1 = [\text{ZnTrp}_2]_{\text{кон}} / c_{\text{Zn}}^\circ, \quad (10)$$

где  $[\text{ZnTrp}^+]_{\text{кон}}$  и  $[\text{ZnTrp}_2]_{\text{кон}}$  – равновесные концентрации частиц  $[\text{ZnTrp}^+]$  и  $[\text{ZnTrp}_2]$  в конце калориметрического опыта;  $c_{\text{Zn}}^\circ$  – общая концентрация иона цинка(II), введенная в ампулу, с учетом разбавления до объема калориметрической жидкости. Рассчитанные значения тепловых эффектов процессов образования комплексов D,L-триптофана с  $\text{Zn}^{2+}$  в водном растворе при значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 ( $\text{KNO}_3$ ) и температурах 288.15, 298.15 и 308.15 К приведены в табл. 1.

Данные по тепловым эффектам реакций образования комплексных частиц  $\text{ZnTrp}^+$ ,  $\text{ZnTrp}_2$  при различных значениях ионной силы позволяют определить величины тепловых эффектов образования комплексов аминокислоты с ионом цинка(II) при нулевой ионной силе раствора по уравнению с одним индивидуальным параметром [14]:

**Таблица 1.** Термодинамические характеристики реакций (2) и (3) при различных значениях ионной силы и температуры

<i>I</i>	$\lg \beta_n$	$-\Delta_{\text{comp}}G$ , кДж/моль	$-\Delta_{\text{comp}}H$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{comp}}S$ , Дж/(моль К)
(2), 288.15 К				
0.00	6.77 ± 0.08	37.35 ± 0.44	15.98 ± 0.14	74.2 ± 1.6
0.25	6.71 ± 0.08	37.02 ± 0.44	17.42 ± 0.14	68.0 ± 1.2
0.50	6.65 ± 0.08	36.69 ± 0.44	19.31 ± 0.09	60.3 ± 1.6
0.75	6.59 ± 0.08	36.36 ± 0.44	21.08 ± 0.20	53.0 ± 1.7
(3), 288.15 К				
0.00	10.83 ± 0.09	59.75 ± 0.50	27.08 ± 0.13	113.4 ± 1.8
0.25	10.75 ± 0.09	59.31 ± 0.50	28.49 ± 0.06	107.0 ± 1.8
0.50	10.67 ± 0.09	58.87 ± 0.50	30.07 ± 0.13	99.9 ± 1.8
0.75	10.60 ± 0.09	58.48 ± 0.50	31.49 ± 0.19	93.7 ± 1.9
(2), 298.15 К				
0.00	5.59 ± 0.08	31.91 ± 0.44	11.34 ± 0.14	69.0 ± 1.6
0.25	5.53 ± 0.08	31.57 ± 0.44	12.92 ± 0.14	62.6 ± 1.2
0.50	5.52 ± 0.08	31.51 ± 0.44	15.09 ± 0.09	55.1 ± 1.6
0.75	5.46 ± 0.08	31.17 ± 0.44	17.53 ± 0.20	45.7 ± 1.7
(3), 298.15 К				
0.00	9.56 ± 0.09	54.57 ± 0.50	23.71 ± 0.13	103.5 ± 1.8
0.25	9.55 ± 0.09	54.52 ± 0.50	25.14 ± 0.06	98.5 ± 1.8
0.50	9.48 ± 0.09	54.12 ± 0.50	26.75 ± 0.13	91.8 ± 1.8
0.75	9.46 ± 0.09	54.00 ± 0.50	28.24 ± 0.19	86.4 ± 1.9
(2), 308.15 К				
0.00	4.68 ± 0.08	27.61 ± 0.44	5.00 ± 0.14	73.4 ± 1.6
0.25	4.62 ± 0.08	27.26 ± 0.44	7.18 ± 0.14	65.2 ± 1.2
0.50	4.55 ± 0.08	26.84 ± 0.44	9.45 ± 0.09	56.4 ± 1.6
0.75	4.50 ± 0.08	26.55 ± 0.44	11.81 ± 0.20	47.8 ± 1.7
(3), 308.15 К				
0.00	8.74 ± 0.09	51.57 ± 0.50	22.50 ± 0.13	94.3 ± 1.8
0.25	8.67 ± 0.09	51.15 ± 0.50	23.98 ± 0.06	88.2 ± 1.8
0.50	8.59 ± 0.09	50.68 ± 0.50	25.77 ± 0.13	80.8 ± 1.8
0.75	8.51 ± 0.09	50.21 ± 0.50	27.02 ± 0.19	75.3 ± 1.9

ка(II) при нулевой ионной силе раствора по уравнению с одним индивидуальным параметром [14]:

$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (11)$$

где  $\Delta H$  – тепловой эффект реакции комплексообразования (кДж/моль) при фиксированном значении ионной силы;  $\Delta H^\circ$  – изменение энтальпии в соответствующем процессе при ионной силе, равной нулю (кДж/моль);  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $\Psi(I)$  – функция ионной силы, рассчитываемая теоретически;  $b$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – значение ионной силы раствора.

**Таблица 2.** Температурнозависимые (з) и независимые (нз) составляющие термодинамических характеристик процессов образования цинковых комплексов β-аланина и D,L-триптофана

T, К	A	$-\Delta_{\text{comp}}G_3^{\circ}$	$-\Delta_{\text{comp}}G_{\text{нз}}^{\circ} = -\Delta_{\text{comp}}H_{\text{нз}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{comp}}H_3^{\circ}$	$\Delta_{\text{comp}}S_3^{\circ}$
		кДж/моль			Дж/(моль К)
$\text{Zn}^{2+} + \text{Ala}^{-} = \text{ZnAla}^{+}$					
288.15	3019	11.19	19.95	3.47	50.8
298.15	3897	15.11	16.82	5.37	68.7
308.15	4475	18.16	14.49	7.28	82.5
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Ala}^{-} = \text{ZnAla}_2$					
288.15	6205	22.99	35.97	7.12	104.5
298.15	6901	26.76	33.91	9.51	121.6
308.15	7190	29.18	32.82	11.69	132.6
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{Ala}^{-} = \text{ZnAla}_3^{-}$					
288.15	6870	25.46	60.79	7.89	115.7
298.15	7742	30.02	58.81	10.66	136.5
308.15	8242	33.45	57.84	13.40	152.0
$\text{Zn}^{2+} + \text{Trp}^{-} = \text{ZnTrp}^{+}$					
288.15	6390	23.68	23.29	7.34	107.6
298.15	5813	22.54	19.32	8.01	102.5
308.15	5793	23.51	14.39	9.42	106.9
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Trp}^{-} = \text{ZnTrp}_2$					
288.15	10706	39.67	39.32	12.29	180.3
298.15	9671	37.50	36.98	13.32	170.5
308.15	8743	35.48	36.67	14.22	161.3

Графическое определение стандартных тепловых эффектов процессов образования комплексов цинка(II) с D,L-триптофаном было выполнено с помощью уравнения (11); точки удовлетворительно укладывались на прямые, а отрезки, отсекаемые на оси ординат, соответствовали стандартным энтальпиям реакций образования комплексов цинка(II) с аминокислотой. Оптимальные положения прямых найдены по методу наименьших квадратов. Найденные значения тепловых эффектов процессов комплексообразования в исследуемой системе при нулевой ионной силе приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с увеличением концентрации фонового электролита экзотермичность процессов образования комплексов D,L-триптофана с цинком(II) возрастает. В противоположность этому, с ростом температуры тепловые эффекты реакций комплексообразования уменьшаются по абсолютной величине. Энтальпии реакций образования комплексов состава  $\text{ZnTrp}^{+}$ ,  $\text{ZnTrp}_2$  при 288.15, 298.15 и 308.15 К в широком интервале концентраций “фонового” электролита и в стандартном растворе получены в настоящей работе впервые (табл. 1).

Как уже отмечалось, авторы [6] калориметрическим методом определили тепловые эффекты реакций образования комплексных частиц  $\text{ZnTrp}^{+}$  и  $\text{ZnTrp}_2$ :  $\Delta H_{\beta 1} = -12.1$  кДж/моль и  $\Delta H_{\beta 2} = -24.3$  кДж/моль при 25°C и ионной силе 0.1 на фоне нитрата калия. Наши данные позволяют сравнить тепловые эффекты процессов образования комплексов  $\text{ZnTrp}^{+}$  и  $\text{ZnTrp}_2$  при тех же условиях. Нами была произведена оценка тепловых эффектов по экстраполяционным графикам для значения ионной силы 0.1 с учетом поправок  $[\Delta z^2 \psi(l)]$ ; были получены величины  $\Delta H_{\beta 1} = -12.02 \pm 0.35$  кДж/моль и  $\Delta H_{\beta 2} = -24.35 \pm 0.35$  кДж/моль, которые в пределах погрешности определения совпадают со значениями, приведенными в [6]. Это подтверждает надежность полученных нами экспериментальных данных.

Для анализа величин термодинамических характеристик реакций комплексообразования с биополимерами оказывается полезным подход, основанный на представлениях Герни, подробно описанный в работе [15]. Изменение энтальпии в процессе комплексообразования можно представить в виде суммы температурно-зависимого ( $\Delta_r H_3$ ) и температурно-независимого ( $\Delta_r H_{\text{нз}}$ ) слагаемых:

$$\Delta_r H = \Delta_r H_3 + \Delta_r H_{\text{нз}} \quad (12)$$

Нами был подробно изучен процесс комплексообразования ионов цинка(II) с  $\beta$ -аланином [16] при тех же условиях. Интересно сопоставить данные по температурно-зависимым и температурно-независимым вкладам термодинамических характеристик процессов комплексообразования в системах цинк(II)–аминокислота (табл. 2). Анализ полученных результатов позволил отметить несколько закономерностей в изменении термодинамических параметров реакций комплексообразования с биолигандами. Во-первых, для реакций образования моно- и дикоординированных комплексов  $\beta$ -аланина и D,L-триптофана наблюдаются близкие значения  $\Delta H_{\text{из}}$  при 288.15 и 298.15 К, различие между которыми составляет не более 3 кДж/моль. Во-вторых, можно заметить, что в процессах суммарного присоединения лигандов температурно-зависимые вклады энтальпии и энтропии последовательно увеличиваются по мере увеличения числа лигандов, причем с присоединением второго лиганда  $\Delta_{\text{сomp}} H_3^\circ$  увеличивается примерно вдвое (для ароматических кислот).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Vaidyan A., Bhattacharya P. // Indian J. Chem. 1996. V. 35A. P. 839.
2. Vaidyan A., Bhattacharya P. // Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 1107.
3. Vaidyan A., Bhattacharya P. // Indian J. Chem. 1994. V. 33A. P. 1003.
4. Манорик П.А., Близнюкова К.И., Федоренко М.А. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. С. 977.
5. Matsuda K., Kanai C., Takahara M. // Nippon Kagaku. 1985. P. 698.
6. Arena G., Cali R., Cucinotta V., Sammartano S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. V. 1271. P. 371.
7. Williams D. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 1550.
8. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 217.
10. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 217.
11. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
12. Платоных О.В. Термодинамика протолитических равновесий и комплексообразования иона никеля(II) с  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланином, D,L-триптофаном,  $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланином в водном растворе: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2004. 23 с.
13. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
14. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
15. Gerney R.W. Ionic Processes in Solution. N.Y.; L.: McGraw-Hill, 1953. 273 p.
16. Кочергина Л.А., Дробилова О.М., Дробилов С.С. // Коорд. химия. В печати.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.279:541.49:547.636.3:530.145:665.425

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *n*-БУТИЛМЕРКАПТАНА  
С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

© 2009 г. А. К. Дюсенгалиев\*, К. И. Дюсенгалиев\*, Т. П. Сериков\*, Ю. А. Борисов\*\*

\*Атырауский институт нефти и газа, Атырау, Республика Казахстан

E-mail: aing-atr@nursat.kz

\*\*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

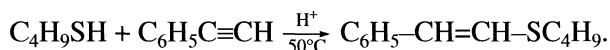
E-mail: yuaborisov@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 17.10.2007 г.

Гибридным методом функционала энергии от электронной плотности (B3LYP) в базисе 6-31G\* изучено геометрическое и электронное строение фенилацетилена (ФА), его карбкатионов при присоединении протона к ФА, *n*-бутилмеркаптана (БМ), продуктов присоединения БМ к карбкатионам ФА и конечных продуктов реакции электрофильного присоединения БМ к ФА. Рассчитано сродство к протону изученных молекул и продуктов присоединения БМ к ФА. На основе проведенных расчетов сделано заключение, что для нерадикальных реакций присоединения БМ к ФА при катализе кислотами существенную роль играет строение карбкатионов ФА, которое определяет строение продукта взаимодействия БМ с ФА: классическая форма карбкатиона ФА приводит к образованию только 1,1-замещенного этилена, а неклассическая – либо к *транс*-, либо к *цис*-форме. Показано, что процесс присоединения БМ к карбкатионам происходит без энергии активации, энергетическое различие в конечных продуктах невелико, поэтому уверенно делать вывод об образовании только одного изомера нет оснований, о чем свидетельствует также сопоставление рассчитанных частот колебаний продуктов взаимодействия БМ с ФА с экспериментальными ИК-спектрами.

Для химии и химической технологии характерно развитие исследований по строению и реакционной способности промежуточных частиц, возникающих на пути от исходного вещества к конечному продукту. Именно знание свойств промежуточных частиц, проникновение в механизм реакции открывает подходы к увеличению скорости образования и повышению выхода нужных конечных продуктов, к увеличению селективности целевого превращения исходных реагентов. Методы синтеза винилсульфидов рассмотрены и обобщены в работах [1–3]. Они широко используются в качестве синтетических эквивалентов енолят-ионов и ацил-анионов, являются важными промежуточными соединениями в синтезе оксетанов, спироциклических систем и других органических соединений [3].

С целью синтеза серосодержащих олефинов, представляющих интерес как потенциальные пестицидные и бактерицидные препараты [3], нами исследовано взаимодействие *n*-бутилмеркаптана с фенилацетиленом при их эквимольных соотношениях в кислой среде по следующей схеме:



Продукт реакции образуется с выходом 85 мас. %. Данные элементного анализа свидетельствуют о присутствии атома серы в составе

продукта реакции, а температура кипения 170–179°C (15 мм рт. ст.) продукта явно указывает на то, что образуется не индивидуальное соединение. Строение образующегося продукта не установлено, поэтому нами проведены теоретические исследования рассмотренного взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческий *n*-бутилмеркаптан 99%-ной чистоты, который не подвергали дополнительной очистке. Фенилацетилен – промышленный продукт, перед реакцией перегоняли. Смесь 0.9 г (0.1 моль) *n*-бутилмеркаптана и 10.2 г (0.1 моль) фенилацетилена помещали в колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, и при постоянном перемешивании вводили несколько капель концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Затем реакционную смесь нагревали при 50°C в течение 4 ч, при этом раствор постепенно окрашивался в коричневый цвет. После окончания реакции реакционную смесь экстрагировали бензолом. Бензол отгоняли, после чего экстракт промывали водой и сушили над MgSO<sub>4</sub>. Целевой продукт из реакционной смеси выделяли вакуумной перегонкой (температура кипения 170–179°C при 15 мм рт. ст.,  $n_D^{20} = 1.5881$ , выход 85 мас. %). Элементный ана-



**Таблица 1.** Результаты энергетических расчетов фенилацетилена (ФА), *n*-бутилмеркаптана (БМ) и их протонированных форм (ФА + H<sup>+</sup> (1), ФА + H<sup>+</sup> (2), БМ + H<sup>+</sup>)

Соединение	- <i>E</i> , а. е.	- <i>E'</i> , а. е.	- <i>G</i> , а. е.	<i>PA</i>	<i>PA'</i>	<i>PAG</i>
				ккал/моль		
ФА	308.3935676 307.3797941	308.283971	308.314458	–	–	–
ФА + H <sup>+</sup> (1)	308.7418498 307.703905	308.620646	308.651486	218.6 203.4	211.3	211.5
ФА + H <sup>+</sup> (2)	308.7024126 307.6788932	308.582115	308.612419	193.8 187.7	187.1	187.0
БМ	556.6414357 555.4524319	556.508702	556.539998	–	–	–
БМ + H <sup>+</sup>	556.9543637 555.7596216	556.811075	556.842590	196.4 192.8	189.7	190.0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	77.3256463	77.300225	77.312982	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	77.5860436	77.550967	77.572875	163.4	157.3 (155.2)	163.1
H <sub>2</sub> S	399.3854355	399.370266	399.390489	–	–	–
H <sub>2</sub> S + H <sup>+</sup>	399.6615864	399.635052	399.655998	173.3	166.2 (168.7)	166.6
H <sub>2</sub> O	76.4089533	76.387792	76.405460	–	–	–
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	76.6859084	76.653451	76.671913	173.8	166.7 (165.0)	167.2
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	–152.8303119	–152.783833	–152.809846	–	–	–
H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	–153.1630784	–153.105746	–153.130404	208.81	202.00	201.15

лиз – C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>S. Найдено/вычислено: С – 76.07/76.47; Н – 7.03/7.35; S – 15.12/15.68. ИК-спектры исходных соединений и продукта реакции снимали на спектрофотометре UR-20. В ИК-спектре продукта отсутствует полоса связи C≡C, обнаруживается полоса связи C=C (1680 см<sup>-1</sup>) и ряд новых полос (см<sup>-1</sup>): 1420, 1290, 1230 и 630, характерных для серосодержащих олефинов.

**РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *n*-БУТИЛМЕРКАПТАНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Все расчеты выполняли гибридным методом функционала электронной плотности Бекке–Ли–Янга–Парра B3LYP [4] при использовании атомных базисов 6-31G\* [5] с полной оптимизацией геометрии и расчетом частот нормальных колебаний. В расчетах использовали программу GAUSSIAN-98 [6] на двухпроцессорном мини-суперкомпьютере SC-760-D (ИНЭОС РАН).

Поскольку, как следует из эксперимента, взаимодействие *n*-бутилмеркаптана (БМ) с фенилацетиленом (ФА) протекает только в присутствии кислоты, мы провели расчеты протонированных форм этих молекул и сопоставили величины их сродства к протону. В табл. 1 приведены результаты этих расчетов: значения полных энергий

(*E*), полных энергий с учетом поправок на нулевые колебания (*E'*) и значения полных энергий с учетом  $-T\Delta S$  при температуре 298 К (*G*) свободных молекул БМ и ФА, а также их протонированных форм БМ + H<sup>+</sup>, ФА + H<sup>+</sup>. В табл. 1 приведены также вычисленные значения сродства к протону молекул БМ и ФА (*PA* – сродство к протону, вычисленное из значений полных энергий, *PA'* – с учетом нулевых колебаний, *PAG* – с учетом  $-T\Delta S$  при стандартной температуре 298 К). Для сравнения приведены расчетные данные для молекулы ацетилена, сероводорода, воды и их протонированных форм. Эти расчеты выполнены тем же гибридным методом функционала электронной плотности Бекке–Ли–Янг–Парра (B3LYP) с использованием базисов 6-31G\*. Для трех последних молекул в табл. 1 приведены (в скобках) экспериментальные данные для газовой фазы, взятые из работ [7, 8]; для сравнения приведены результаты расчетов водного димера (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> и протонированного водного димера H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

Из сопоставления вычисленных и экспериментальных значений протонного сродства молекул ацетилена, сероводорода и воды следует, что среднее отклонение расчета от эксперимента составляет 1.3%. Это – хорошая точность определения сродства к протону. Следует отметить, что теория возмущений Мёллера–Плессета приводит

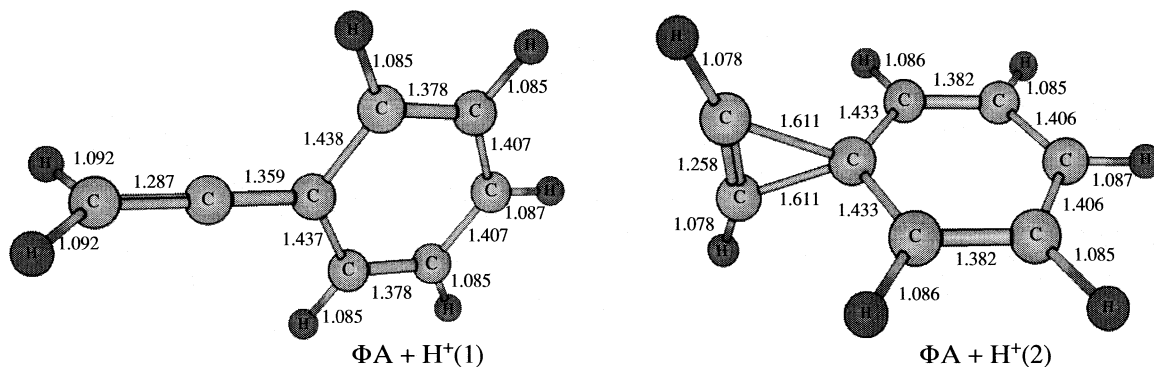


Рис. 1. Структура протонированных форм ФА. Здесь и на других рисунках приведены длины ближайших связей в ангстремах.

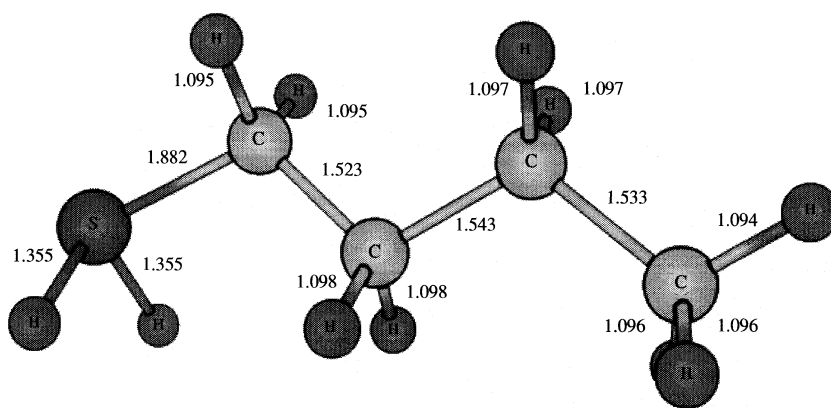


Рис. 2. Структура протонированного *n*-бутилмеркаптана.

к менее точному определению протонного сродства [9–11].

Анализ полученных в данной работе результатов показывает, что ФА может образовывать две существенно различающиеся по энергии протонированные формы (рис. 1). Протонированная форма (1) или классическая форма энергетически более выгодна по сравнению с неклассической формой (2) на ~24 ккал/моль. С использованием метода синхронного транзита (см. [12]) для двух структур протонированного иона ФА (1) и (2) и процедуры внутренней реакционной координаты IRC (см., например, [13]) сделано заключение, что седловой точки перехода между (1) и (2) на поверхности потенциальной энергии основного состояния не существует. Следовательно, протонированная форма (1) или (2) может реализовываться только способом присоединения протона к молекуле фенилацетилена (либо к первому, либо ко второму атому углерода).

Мы провели дополнительные расчеты двух протонированных форм ФА (1) и (2) теорией возмущений Мёллера–Плессета второго порядка. Эти данные приведены второй строкой в табл. 1.

Оказалось, что при использовании базисов 6-31G\* различие между формами (1) и (2) уменьшается и составляет 15.7 ккал/моль. При этом более выгодной также оказывается форма (1). Для молекулы ацетилена классическая протонированная форма типа (1) также оказывается более выгодной чем неклассическая типа (2). Так, согласно расчетам протонированного ацетилена [14], разность в энергии между (1) и (2) в методе MP2 составляет 8.44 ккал/моль. Повышение точности расчета при переходе к методам кластерного разложения в ~2.5 раза уменьшает это различие в энергии классической и неклассической форм протонированного ацетилена.

На рис. 2 приведено строение протонированного *n*-бутилмеркаптана. При атаке протонированной молекулы ФА (1) молекулой БМ возможно образование протонированных продуктов (ПП): ПП-1, ПП-2 и ПП-3, которые представлены на рис. 3. ПП-1 имеет *транс*-строение, ПП-2 – *цис*-строение и ПП-3 имеет изомерное строение, когда фенилрадикал присоединен к тому же атому углерода, что и сероорганическая часть молекулы. ПП-1 и ПП-2 при этом могут получаться

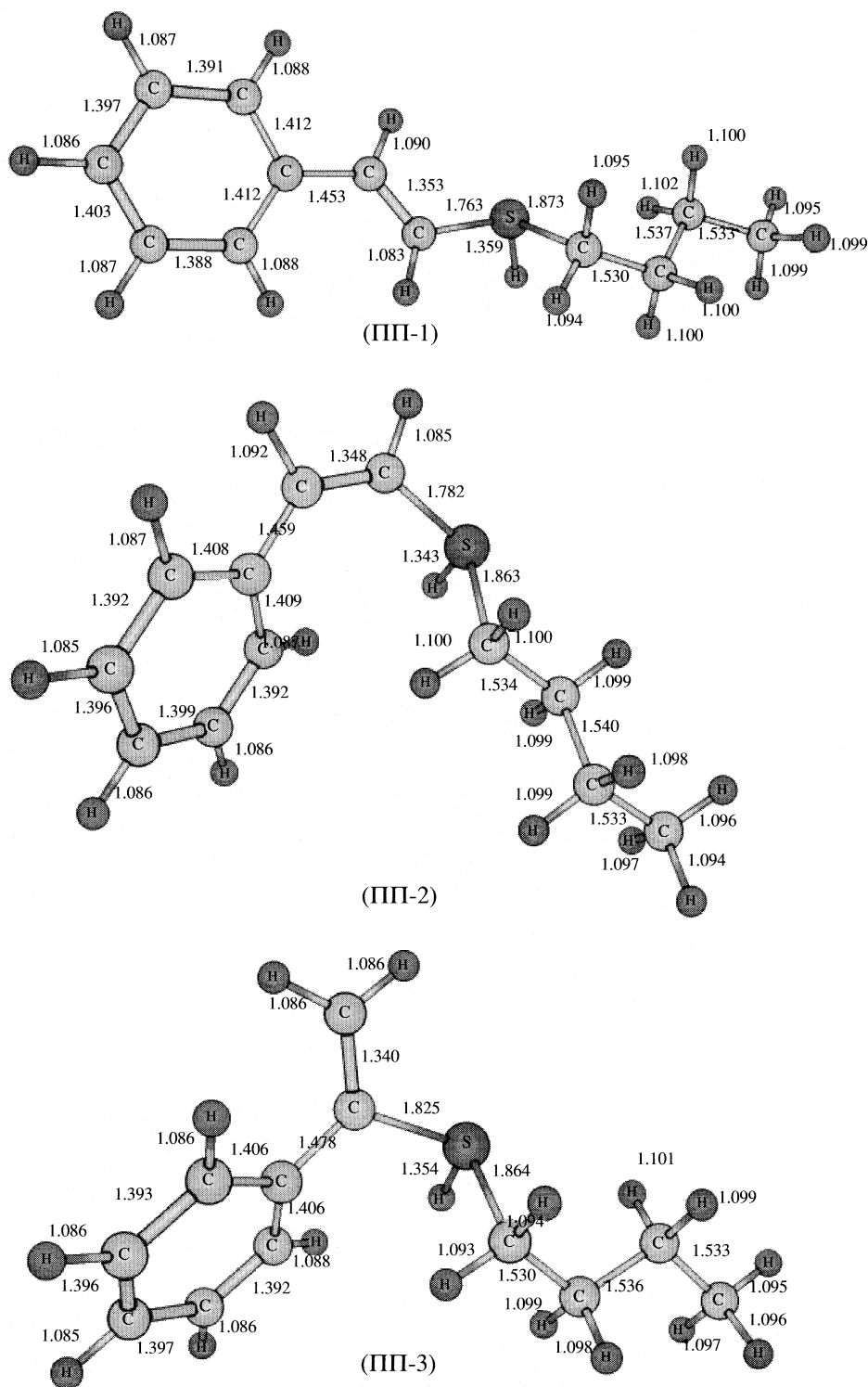


Рис. 3. Протонированные продукты взаимодействия (1) и (2) с *n*-бутилмеркаптаном.

только из формы (2) протонированного фенол-ацетилена, а ПП-3 – только из формы (1). Следует отметить, что присоединение меркаптана к протонированному ацетилену во всех случаях происхо-

дит без энергии активации. В результате депротонирования ПП образуются конечные продукты (КП) реакции, структура которых представлена на рис. 4.

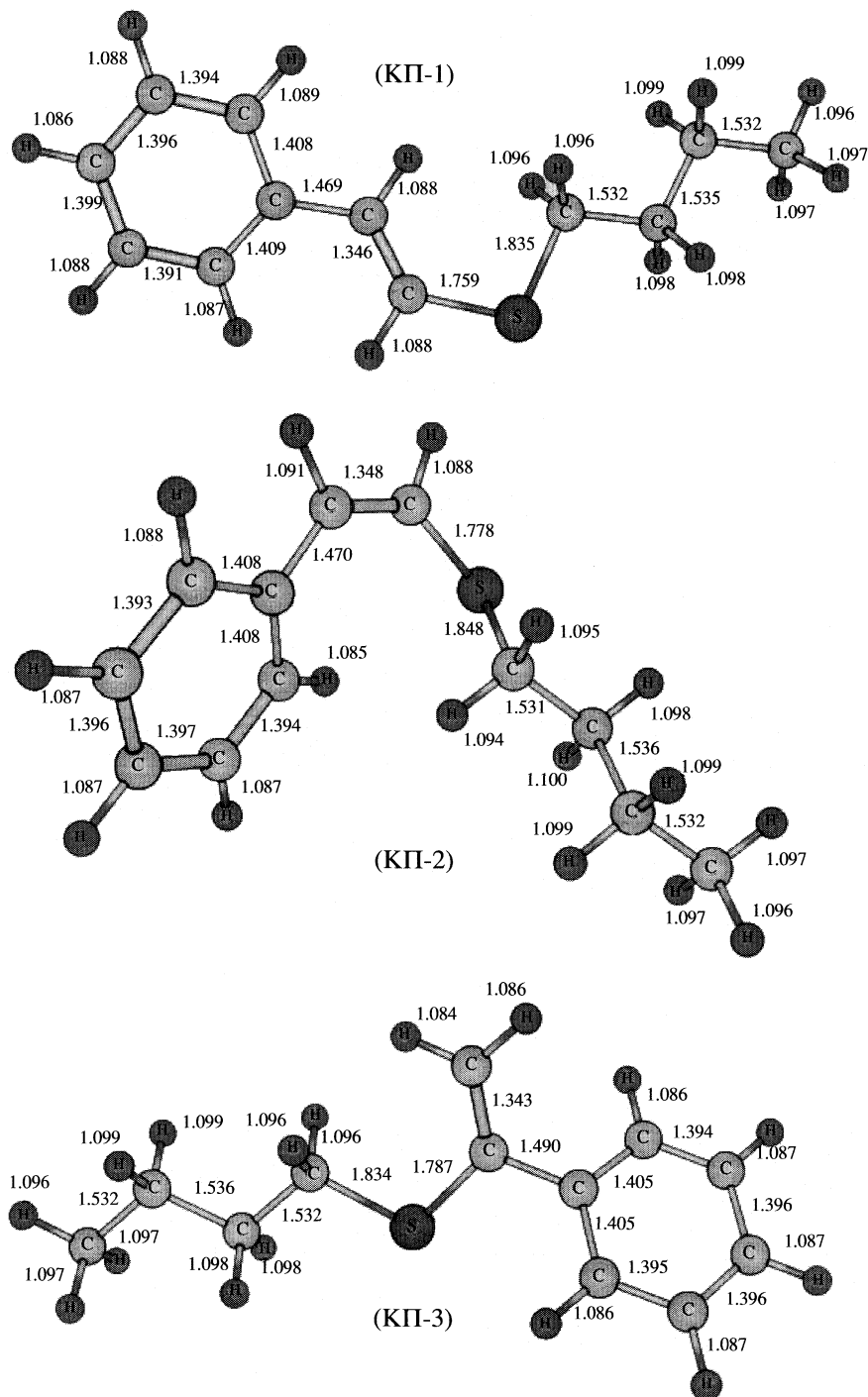


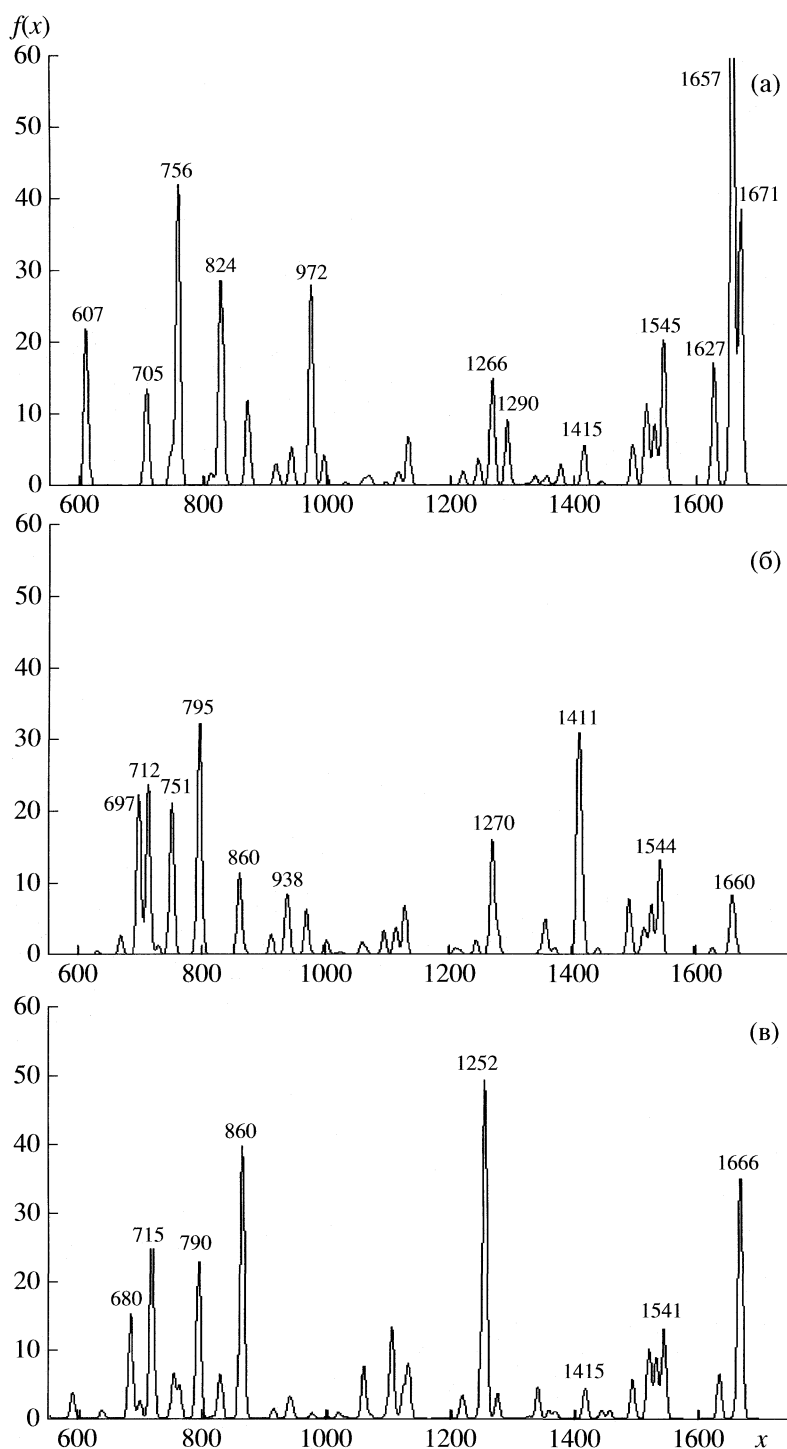
Рис. 4. Конечные продукты взаимодействия фенилацетилена с *n*-бутилмеркаптаном.

В табл. 2 приведены результаты расчетов энергий ПП-1, ПП-2, ПП-3, КП-1, КП-2 и КП-3 (обозначения те же, что в табл. 1).

Дипольный момент КП-1 равен 1.54 D, КП-2 – 1.76 D и КП-3 – 1.23 D. Из табл. 2 следует, что протонное сродство всех КП по атому серы приблизительно одинаково и лежит выше 200 ккал/моль.

Оно несколько уступает протонному сродству фенилацетилена в форме (1) (ср. с табл. 1).

На рис. 5 представлены рассчитанные колебательные спектры конечных продуктов взаимодействия фенилацетилена с *n*-бутилмеркаптаном (КП-1, КП-2, КП-3). Моделирование этих спек-



**Рис. 5.** Рассчитанные колебательные спектры конечных продуктов реакции взаимодействия фенилacetилена с *n*-бутилмеркаптаном; а – КП-1 (*trans*-Ph-CH=CH-S-R, R = SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), б – КП-2 (*cis*-Ph-CH=CH-S-R, R = SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), в – КП-3 (CH<sub>2</sub>=CPh(S-R), R = SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

тров проводили с использованием выражения для функции  $f(x)$  в виде следующего полинома:

$$f(x) = \sum_{i=0}^{N-1} b_i \exp[-[A((x - y_i))]^2],$$

где  $y_i$  – частоты колебания;  $b_i$  – их интенсивности, полученные при решении молекулярной колебательной задачи;  $A$  – параметр, который характеризует ширину линий в спектре и выбран равным 0.2. Около характеристических полос поглощения

Таблица 2. Результаты расчетов энергий ПП-1, ПП-2, ПП-3, КП-1, КП-2 и КП-3

Соединение	$-E$ , а. е.	$-E'$ , а. е.	$-G$ , а. е.	$PA$	$PA'$	$PAG$
				ккал/моль		
ПП-1	865.4350891	865.175572	865.217917	–	–	–
КП-1	865.095796	864.846419	864.889221	212.9	206.5	206.3
ПП-2	865.4235026	865.163899	865.206489	–	–	–
КП-2	865.0884864	864.838857	864.881431	210.2	204.0	204.0
ПП-3	865.4278547	865.168784	865.211902	–	–	–
КП-3	865.0909932	864.841862	864.884420	211.4	205.1	205.5

указаны значения частот колебаний в обратных сантиметрах. При сравнении данных ИК-спектра образующегося продукта ( $\text{см}^{-1}$ ): 1680 ( $-\text{C}=\text{C}-$ ), 1420, 1290, 1230, 630 ( $-\text{CS}-$ ) с рассчитанными спектрами конечных продуктов реакций невозможно сделать заключение об образовании только одного изомера. По всей вероятности, при взаимодействии БМ с ФА образуется смесь трех изомеров.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе проведенных теоретических расчетов можно заключить, что молекула фенилацетилена в присутствии небольшого количества серной кислоты присоединяет протон с образованием двух протонированных форм (1) и (2), которые весьма существенно различаются по величине сродства к протону. Как показывает анализ потенциальных поверхностей, прямой переход из одной формы в другую запрещен. Переход может осуществляться только с участием дополнительных частиц, имеющих положительное сродство к протону. Показано, что присоединение БМ к карбокатионам происходит без энергии активации с образованием протонированных продуктов ПП-1, ПП-2 и ПП-3. Далее при депротонировании ПП образуются изомерные молекулы конечных продуктов КП-1, КП-2 и КП-3. Результаты расчета частот нормальных колебаний конечных продуктов сопоставлены с экспериментальными значениями. На основе такого сопоставления не представляется возможным сделать вывод об образовании только одного изомера. По всей видимости, при взаимодействии *n*-бутилмеркаптана с фенилацетиленом образуется смесь трех изомеров.

Можно рассмотреть альтернативный механизм взаимодействия *n*-бутилмеркаптана с фенилацети-

леном в кислой среде, когда на первой стадии реакции происходит присоединение протона к *n*-бутилмеркаптану. Однако такой механизм согласно нашим расчетам нереализуем вследствие большого различия в протонном сродстве *n*-бутилмеркаптана и фенилацетилена (189.7 и 211.3 ккал/моль).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваль И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 8. С. 813.
2. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1998. 560 с.
3. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Белова М.А. и др. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 9. С. 864.
4. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
5. Dunning T.H. (Jr.), Hay P.J. // Modern Theoretical Chemistry / Ed. by H.F. Schaefer, III. N. Y.: Plenum, 1976. P. 1–28.
6. GAUSSIAN 98. Revision A. 5. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1998.
7. Dixon D.A., Lias S.G. Molecular Structure and Energetics. VCH Publishers Inc., 1987. V. 2. P. 269–314.
8. Szulejko J.F., McMahon T.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 7839.
9. Борисов Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1333.
10. Борисов Ю.А. // Там же. 2000. № 11. С. 1847.
11. Борисов Ю.А. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 803.
12. Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frish M.J. // J. Comp. Chem. 1996. V. 17. P. 49.
13. Gonzales C., Schlegel H.B. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 5523.
14. Lindth R., Rice J.E. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 12. P. 8008.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194.01

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ ДЕКАРТОВЫХ КООРДИНАТ  
ДЛЯ ОПИСАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

© 2009 г. А. С. Махнев

Вятский государственный университет

E-mail: makhniiov@vgu.ru

Поступила в редакцию 21.01.2008 г.

На основе анализа влияния изотопозамещения на систему электронно-ядерных уравнений для произвольной молекулярной системы сформулированы условия инвариантности относительно изотопозамещения поверхности потенциальной энергии, выраженной в декартовой системе координат, жестко связанной с центром масс молекулы (внутренних декартовых координатах). Показано, что это свойство потенциальной функции позволяет при теоретическом исследовании колебательных спектров молекул и их изотопов, а также при решении прямой и обратных ангармонических задач избежать использования криволинейных естественных координат, заменив их декартовыми. Получено выражение для квантово-механического гамильтониана нормальной молекулы во внутренних декартовых координатах.

В теории колебаний молекул, как правило, в качестве колебательных переменных применяются естественные координаты  $\mathbf{R}$  [1–4]. Данный набор координат нагляден в использовании, поскольку отражает изменения естественных геометрических параметров молекулы (межъядерных расстояний, валентных углов, углов внутреннего вращения) и тем самым уже определенным образом учитывает специфику внутримолекулярных сил. Кроме того, использование координат  $\mathbf{R}$  значительно облегчает анализ частот и форм нормальных колебаний, проводимый в гармоническом приближении, главным образом за счет появления характеристичности некоторых частот и возможности перенесения отдельных силовых постоянных одной молекулы на другую. Немаловажное значение имеет также то обстоятельство, что потенциальная функция молекулы, записанная в этих координатах, в приближении Борна–Оппенгеймера инвариантна относительно изотопозамещения. Все это вместе взятое послужило тому, что переменные  $\mathbf{R}$  в теории малых колебаний уже на протяжении многих лет играют ведущую роль.

Однако, как показывает анализ [5–7], естественные координаты  $\mathbf{R}$  наряду со всеми своими достоинствами обладает одним существенным недостатком. Он заключается в их нелинейной связи с декартовыми смещениями ядер в лабораторной системе координат  $\mathbf{X}$ . Нелинейность этого преобразования приводит к резкому возрастанию числа членов в колебательно-вращательном гамильтониане, функциональной зависимости его

коэффициентов от координат  $\mathbf{R}$  и к появлению так называемой “кинематической ангармоничности”, осложняя тем самым полное решение колебательно-вращательной и ангармонической задач.

Данное обстоятельство побуждает к поиску других наборов колебательных переменных, которые бы, с одной стороны, были лишены главного недостатка координат  $\mathbf{R}$  – их нелинейности, а с другой, сохранили бы их основное достоинство – инвариантность потенциальной функции относительно изотопозамещения. В качестве таковых в настоящей работе предлагается использовать набор переменных, описывающих колебательные движения ядер в декартовой системе координат, жестко связанной с молекулой (назовем их “внутренними декартовыми координатами”). Несмотря на то, что декартова система координат – одна из наиболее используемых в математике и многочисленных ее приложениях, в теории колебательных спектров молекул она долгое время не находила своего применения. Лишь в связи с разработкой современных квантово-химических программ таких, как GAUSSIAN [8] и GAMESS [9], в которых электронное уравнение в том или ином приближении решается в декартовых координатах, исследователи обратили внимание на использование этих переменных и в молекулярном колебательном анализе [10]. Однако, как показывает знакомство с применяемыми в этих программах алгоритмами, основанных на работах [1, 11], в них используются не декартовы, а масс-взвешенные декартовы координаты, в которых, как известно, потенциальная функция не является инвариантной относительно изотопозамещения. Кроме того, некоторые авторы ошибочно полагают [12],

что матрицы кинетической энергии и кинематических коэффициентов, записанные в молекулярной декартовой системе координат, выглядят очень просто, являясь диагональными. То, что это утверждение не соответствует действительности, показано в настоящей работе.

Таким образом, предлагаемая работа – по существу первая и наиболее полная, в которой рассматривается применимость внутренних декартовых координат для описания как гармонических, так и ангармонических молекулярных колебаний. Главные преимущества этих координат перед другими используемыми переменными состоят в том, что внутренние декартовы координаты связаны линейным преобразованием с исходными декартовыми координатами (в лабораторной системе координат), и потенциальная функция в них инвариантна относительно изотопозамещения. Первое условие очевидно, а второе условие инвариантности потенциальной функции относительно изотопозамещения в этих координатах также может быть выполнено при некоторых допущениях, на которых мы коротко остановимся ниже (более детально этот вопрос рассмотрен в работе [13]).

#### УСЛОВИЯ ИНВАРИАНТНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ ВО ВНУТРЕННИХ ДЕКАРТОВЫХ КООРДИНАТАХ ОТНОСИТЕЛЬНО ИЗОТОПОЗАМЕЩЕНИЯ

Чтобы проанализировать влияние изотопозамещения на потенциальную функцию произвольной молекулы в некотором координатном представлении, необходимо построить гамильтониан изотопа в этом представлении и сравнить его с гамильтонианом основной молекулы. Для решения этой задачи сначала преобразуем к молекулярной системе координат гамильтониан основной молекулы  $\mathbf{H}(\mathbf{X}_\alpha, \mathbf{r}_i)$ , записанный в некоторой фиксированной в пространстве (лабораторной) декартовой системе

$$\mathbf{H}(\mathbf{X}_\alpha, \mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum \Delta_i + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{X}_{\alpha}$  – радиус-вектор,  $Z_{\alpha}$  – заряд,  $m_{\alpha}$  – масса ядра с номером  $\alpha$ ,  $\mathbf{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -го электрона,  $V_{ee}$  – потенциальная энергия электрон-электронного взаимодействия

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

$V_{en}$  – энергия электронно-ядерного взаимодействия

$$V_{en} = \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{X}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|},$$

$V_{nn}$  – энергия взаимодействия ядер друг с другом

$$V_{nn} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{X}_{\alpha} - \mathbf{X}_{\beta}|}.$$

Поскольку гамильтониан (1) инвариантен относительно трансляции, то в нем необходимо отделить переменные, описывающие движение центра масс, так как в противном случае волновая функция будет неинтегрируема с квадратом. Эту операцию можно провести путем, подробно описанным в [14], с помощью координат Якоби. Если после этого перейти снова к декартовым координатам ядер и электронов, но уже в системе, жестко связанной с центром масс ядер (молекулярной системе координат), то получим следующее выражение для внутреннего гамильтониана:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{m_{\alpha}} - \frac{1}{M} \right) \Delta_{\alpha} + \frac{1}{2M} \sum_{\alpha \neq \beta} \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} - \frac{1}{2} \sum_i \left( 1 + \frac{1}{M} \right) \Delta_i - \frac{1}{2M} \sum_{i \neq j} \nabla_i \nabla_j + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}, \quad (2)$$

где  $M = \sum_{\alpha} m_{\alpha}$ .

Легко видеть, что по сравнению с (1) внешний вид гамильтониана изменился за счет появления в нем дополнительных членов, как в электронной, так и ядерной частях. А именно: кинетическая энергия электронов в системе координат, начало которой помещено в центр масс ядер, содержит не только сумму лапласианов, но также и перекрестные члены  $\nabla_i \nabla_j$  с множителем  $1/M$ . Такого же характера члены содержатся и в выражении для кинетической энергии ядер. Кроме того, нетрудно заметить, что матрица ядерной части оператора (2) является вырожденной, а ее ранг равен  $3n - 3$  и в точности соответствует числу линейно независимых ядерных переменных.

В случае изотопозамещения возникает вопрос, как записать оператор Гамильтона для некоторой другой изотопической модификации  $\mathbf{H}^*$ , которая отличается, например, от основной тем, что ядро  $\gamma$  с массой  $m_{\gamma}$  замещено на ядро с массой  $m_{\gamma}^*$ ? Понятно, что искомое выражение в принципе можно записать в аналогичной (2) форме

$$\mathbf{H}^* = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_{\gamma}^*} - \frac{1}{M^*} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \gamma} \left( \frac{1}{m_{\alpha}} - \frac{1}{M^*} \right) \Delta_{\alpha} +$$



$$+ \frac{1}{M^*} \sum_{\alpha \neq \beta} \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{M^*} \right) \sum_i \Delta_i - \quad (3)$$

$$- \frac{1}{2M^*} \sum_{i \neq j} \nabla_i \nabla_j + V_{ee} + V_{en} + V_{nn},$$

где  $M^*$  – полная масса изотопа. Однако выражение (3) нельзя сравнивать с (2) по причине, что они записаны в различных координатных системах, начало каждой из которых помещено в свой собственный центр масс. А поскольку центры масс обеих изотопических модификаций не совпадают, то и координаты электронов и ядер в указанных системах будут различаться.

Чтобы устранить эти различия, необходимо гамильтонианы всех исследуемых изотопов данной молекулы записывать в одной и той же системе координат. Выбор ее является произвольным и может исходить из соображений удобства и простоты. Например, все изотопические модификации данной молекулы можно исследовать в единой системе координат с началом в геометрическом центре масс, положение которого инвариантно относительно изотопозамещения. В качестве единой для всех молекул можно также использовать систему координат с началом в центре масс основной молекулы.

Чтобы проследить, как при этом преобразуется оператор Гамильтона, рассмотрим модель молекулярной системы, состоящей из трех электронов и трех ядер с массами  $m_1, m_2, m_3$ . В качестве изотопической модификации будем рассматривать молекулу, ядра которой имеют массы  $m_1, m_2, m_3^*$ . Для обеих этих моделей координаты Якоби, описывающие внутреннюю конфигурацию ядер, будут одинаковыми, а различными будут только координаты центров масс. С учетом этого кинетическая часть оператора Гамильтона изотопозамещенной модели в координатах Якоби запишется следующим образом:

$$T^* = - \frac{1}{2(M^* + N)} \Delta \rho^* - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}^*} \Delta_{\rho_{\alpha}} - \quad (4)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{M_i} \Delta_{\eta_i} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{M^*} + \frac{1}{N} \right) \Delta_{\xi^*},$$

где  $1/M_{\alpha}^*$  – элемент матрицы

$$\begin{pmatrix} 1/m_1 + 1/m_2 & 0 \\ 0 & 1/(m_1 + m_2) + 1/m_3^* \end{pmatrix}.$$

Чтобы выразить (4) в декартовой системе координат, жестко связанной с центром масс ядер основной модели, необходимо сделать следующее преобразование переменных:

$$X_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \theta_1 + \frac{m_3}{M} \theta_2, \quad X_2 = - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \theta_1 + \frac{m_3}{M} \theta_2,$$

$$X_3 = - \frac{m_1 + m_2}{M} \theta_2,$$

$$r_1 = \frac{1}{2} \eta_1 + \frac{1}{3} \eta_2 + \xi^* + \left( \frac{m_3^*}{M^*} - \frac{m_3}{M} \right) \theta_2,$$

$$r_2 = - \frac{1}{2} \eta_1 + \frac{1}{3} \eta_2 + \xi^* + \left( \frac{m_3^*}{M^*} - \frac{m_3}{M} \right) \theta_2,$$

$$r_3 = - \frac{2}{3} \eta_2 + \xi^* + \left( \frac{m_3^*}{M^*} - \frac{m_3}{M} \right) \theta_2,$$

где вектор  $(m_3^*/M - m_3/M)\theta_2$  соответствует разности между центрами масс рассматриваемых моделей. Проведя все преобразования, мы получим гамильтониан изотопа, кинетическую часть которого можно представить в виде блочной матрицы

$$T^* = \begin{pmatrix} A & B \\ B^+ & C \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где блок  $A$  соответствует кинетической энергии ядер, блок  $C$  – кинетической энергии электронов, а блок  $B$  – электронно-ядерному взаимодействию. В явном виде эти блоки выглядят следующим образом:

$$A = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} - \frac{1}{M} + \lambda a & -\frac{1}{M} + \lambda a & -\frac{1}{M}(1 + \lambda) \\ -\frac{1}{M} + \lambda a & \frac{1}{m_2} - \frac{1}{M} + \lambda a & -\frac{1}{M}(1 + \lambda) \\ -\frac{1}{M}(1 + \lambda) & -\frac{1}{M}(1 + \lambda) & \frac{1}{m_3} - \frac{1}{M} + \lambda \left( \frac{1}{m_3} + \frac{1}{M} \right) \end{pmatrix},$$

$$C = \begin{pmatrix} 1 + \frac{1}{M^*} + \lambda b & \frac{1}{M^*} + \lambda b & \frac{1}{M^*} + \lambda b \\ \frac{1}{M^*} + \lambda b & 1 + \frac{1}{M^*} + \lambda b & \frac{1}{M^*} + \lambda b \\ \frac{1}{M^*} + \lambda b & \frac{1}{M^*} + \lambda b & 1 + \frac{1}{M^*} + \lambda b \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} -\lambda a & -\lambda a & -\lambda a \\ -\lambda a & -\lambda a & -\lambda a \\ \lambda \frac{1}{M} & \lambda \frac{1}{M} & \lambda \frac{1}{M} \end{pmatrix},$$

$$a = \left( \frac{1}{m_1 + m_2} - \frac{1}{M} \right), \quad b = \left( \frac{1}{M} - \frac{1}{M^*} \right), \quad \lambda = \left( \frac{M^* m_3}{M m_3^*} - 1 \right).$$

Из рассмотренного примера следуют выводы:

1) при изотопозамещении в молекулярном гамильтониане появляются члены типа  $\nabla_\alpha \nabla_i$ , ответственные за электронно-ядерное взаимодействие. Однако ввиду малости стоящих перед ними коэффициентов (порядка  $\lambda$ ) этими членами при необходимости можно пренебречь;

2) в электронной части оператора (5) появляются малые добавочные члены, роль которых незначительна при исследовании изотопических сдвигов;

3) определяющую роль при изотопозамещении играют добавочные члены, появляющиеся в выражении для кинетической энергии ядер.

Решение уравнения Шредингера для молекулярной системы с гамильтонианом (2) ввиду значительной неэквивалентности ядер и электронов можно свести к решению системы двух уравнений

$$\begin{cases} H_e \Phi + T_n \Phi - \sum_\alpha \left( \frac{1}{m_\alpha} - \frac{1}{M} \right) \frac{\nabla_\alpha \Phi \nabla_\alpha \chi}{\chi} + \\ + \frac{1}{2M} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{(\nabla_\alpha \Phi \nabla_\beta \chi + \nabla_\beta \Phi \nabla_\alpha \chi)}{\chi} = U(X) \Phi, \\ T_n \chi + U(X) \chi = E \chi, \end{cases} \quad (6)$$

где полная волновая функция представляется в виде произведения электронной  $\Phi(r, X)$  и ядерной  $\chi(X)$  функций.

Наибольший интерес в этой системе для нас представляет потенциальная функция  $U(X)$ , которая является решением первого (электронного) уравнения и входит в качестве потенциала во второе (ядерное) уравнение. В приближении Борна–Оппенгеймера [15], когда в электронном уравнении пренебрегают всеми членами, кроме первого,  $U(X)$  уже будет зависеть от масс ядер, поскольку кинетическая часть электронного гамильтониана включает малую добавку с множителем  $1/M$ . Эта поправка будет тем существеннее, чем меньше масса молекулы. В случае изотопозамещенной молекулы вид гамильтониана еще более усложняется, а, следовательно, усиливается влияние масс ядер на потенциальную функцию.

Однако в нулевом приближении, когда в электронном уравнении опущены все члены, так или

иначе связанные с массами ядер, потенциальная функция  $U(X)$  будет инвариантна относительно изотопозамещения. В этом случае изотопные сдвиги в ядерном уравнении будут определяться исключительно кинетической энергией движения ядер. Вместе с тем, очевидно, что при переходе к более высоким приближениям, чем нулевое, в электронном уравнении изотопозамещение будет влиять и на потенциал  $U(X)$ .

Таким образом, при следующих условиях:

– рассмотрение электронно-ядерных гамильтонианов для всей совокупности изотопозамещенных молекул проводится в единой системе координат (в качестве таковой может служить, например, декартова система координат, жестко связанная с центром масс ядер основной молекулы);

– в гамильтониане изотопа пренебрегается членами, ответственными за электронно-ядерное взаимодействие, ввиду малости стоящих перед ними коэффициентов;

– в электронной части полного гамильтониана изотопа не учитываются малые добавочные члены, обусловленные массами ядер, свойство инвариантности потенциальной функции в декартовых координатах  $U(X)$  относительно изотопозамещения становится очевидным.

### КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН НОРМАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ ВО ВНУТРЕННИХ ДЕКАРТОВЫХ КООРДИНАТАХ

При традиционном отделении вращательных переменных в выражении для кинетической энергии ядер молекулы радиус-вектор скорости  $i$ -го ядра  $\dot{X}_i$  в фиксированной декартовой системе координат принято представлять в виде следующей суммы векторов:

$$\dot{X}_i = |\dot{\rho}\rangle + (|\omega\rangle \times |x_i\rangle + |\dot{x}_i\rangle),$$

где  $|\omega\rangle$  – вектор угловой скорости вращения координатной системы, а  $|x_i\rangle$  – радиус-вектор  $i$ -го ядра во вращающейся системе координат. Такое разложение вектора  $\dot{X}_i$  совместно с условиями Экарта [16]

$$\sum m_i |x_i\rangle = 0, \quad \sum_i m_i (|x_{i0}\rangle \times |x_i\rangle) = 0, \quad (7)$$

где  $|x_i\rangle$  – декартовы смещения ядра с номером  $i$  из положения равновесия  $|x_{i0}\rangle$ , позволяет представить всю кинетическую энергию ядерного движения в виде суммы трех ее составляющих – колебательной, вращательной и колебательно-вращательной:

$$T = \frac{1}{2} \omega^+ I \omega + \frac{1}{2} \dot{x}^+ m \dot{x} + \frac{1}{2} \omega^+ x^+ m I^\alpha \dot{x} - \frac{1}{2} \dot{x}^+ (I^\alpha)^+ m x \omega. \quad (8)$$

Вследствие условий Экарта (7) среди всех  $3n$  переменных  $|x_i\rangle$ , фигурирующих в выражении для кинетической энергии, независимыми являются только  $3n - 6$  (для линейных молекул  $3n - 5$ ). Поэтому, прежде чем выражение (8) преобразовать к форме Гамильтона, необходимо из него указанные зависимости исключить, чтобы число колебательных переменных в нем в точности равнялось  $3n - 6$  (или  $3n - 5$  для линейных молекул). Для этого сделаем следующее преобразование координат:  $3n - 6$  декартовых переменных оставим без изменений, а остальные – определим в соответствии с условиями Экарта. Выбор независимых координат должен быть таким, чтобы якобиан перехода от старых переменных к новым был равен нулю

$$\begin{aligned} |x_1\rangle &= |x_1\rangle, \\ &\dots\dots\dots \\ |x_{3n-6}\rangle &= |x_{3n-6}\rangle, \\ |0_{3n-5}\rangle &= \sum_i m_i |x_i\rangle, \\ &\dots\dots\dots \\ |0_{3n}\rangle &= \sum_i m_i (|x_{i0}\rangle \times |x_i\rangle). \end{aligned} \quad (9)$$

Это преобразование в матричной форме может быть записано следующим образом:

$$\begin{pmatrix} x \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & 0 \\ l_a & l_b \end{pmatrix} (x),$$

где индекс  $a$  пробегает значения от 1 до  $3n - 6$  для нелинейной молекулы, а  $b$  от  $3n - 5$  до  $3n$ . Поскольку преобразование (9) не вырождено, то обратное к нему имеет вид

$$(x) = \begin{pmatrix} E & 0 \\ -l_b^{-1} l_a & l_b^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

В силу условий Экарта (7) координаты  $|0\rangle$  должны быть тождественно равны нулю, поэтому соответствующие им столбцы в (10) можно не учитывать. Если матрицу масс  $m$  также представить в виде суммы двух блочных матриц  $m_a$  и  $m_b$ , то кинетическая энергия чисто колебательного движения ядер может быть записана следующим образом:

$$T_v = \frac{1}{2} \dot{x}^+ (m_a + l_a^+ (l_b^{-1})^+ m_b l_b^{-1} l_a) \dot{x}.$$

Аналогичным образом можно преобразовать и колебательно-вращательную составляющую кинетической энергии:

$$\begin{aligned} T_{vr} &= \frac{1}{2} \omega^+ x^+ (m_a I_a^\alpha + l_a^+ (l_b^{-1})^+ m_b I_b^\alpha l_b^{-1} l_a) \dot{x} + \\ &+ \frac{1}{2} (I_a^\alpha m_a + l_a^+ (l_b^{-1})^+ I_b^\alpha m_b l_b^{-1} l_a) x \omega. \end{aligned}$$

Окончательный вид выражения для кинетической энергии ядерного движения в матричной форме можно представить в следующей компактной форме:

$$T = \frac{1}{2} (\dot{x}, \omega) \begin{pmatrix} Y_x & X_x^+ \\ X_x & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{x} \\ \omega \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Размерность и ранг фигурирующей здесь матрицы в точности соответствуют числу независимых ядерных переменных, поэтому ее определитель отличен от нуля. Указанное обстоятельство позволяет легко перейти от лагранжевой формы записи кинетической энергии к гамильтоновой форме. Для этого достаточно обратить матрицу

$$\begin{pmatrix} Y_x & X_x^+ \\ X_x & I \end{pmatrix},$$

воспользовавшись формулами Фробениуса [17]. Так как матрицы  $Y_x$  и  $I$  являются невырожденными, то возможны два варианта такого представления

$$1) T^{-1} = \begin{pmatrix} Y_x^{-1} + Y_x^{-1} X_x^+ (I - X_x Y_x^{-1} X_x^+)^{-1} X_x Y_x^{-1} & -Y_x^{-1} X_x^+ (I - X_x Y_x^{-1} X_x^+)^{-1} \\ -(I - X_x Y_x^{-1} X_x^+)^{-1} X_x Y_x^{-1} & (I - X_x Y_x^{-1} X_x^+)^{-1} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$2) T^{-1} = \begin{pmatrix} (Y_x - X_x^+ \Gamma^{-1} X_x)^{-1} & -(Y_x - X_x^+ \Gamma^{-1} X_x)^{-1} X_x^+ \Gamma^{-1} \\ -\Gamma^{-1} X_x (Y_x - X_x^+ \Gamma^{-1} X_x)^{-1} \Gamma^{-1} + \Gamma^{-1} X_x (Y_x - X_x^+ \Gamma^{-1} X_x)^{-1} X_x^+ \Gamma^{-1} \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Квантово-механический гамильтониан, отвечающий (12), удобнее записать не в координатах  $x$ , а в некоторых других (обозначим их как  $\xi$ ), в которых матрица  $Y_x$  и гармоническая часть потенциала  $U(x)$  одновременно приводятся к диагональному виду. Тогда классическая функция Гамильтона в этих координатах будет иметь вид:

$$H(\rho_\xi, \Pi) = \frac{1}{2}(\rho_\xi, \Pi) \times \begin{pmatrix} E + X_\xi^+ \mu_\xi X_\xi & -X_\xi^+ \mu_\xi \\ -\mu_\xi X_\xi & \mu_\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_\xi \\ \Pi \end{pmatrix} + U(\xi), \quad (14)$$

где  $\mu_\xi = (I_\xi - H_\xi H_\xi^+)^{-1}$  – обратный тензор инерции,  $\Pi$  – полный угловой момент.

Квантово-механический гамильтониан  $\mathbf{H}$ , соответствующий  $H(\rho_\xi, \Pi)$ , запишется следующим образом:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} g^{1/4} (\rho_\xi, \Pi) g^{-1/2} \times \begin{pmatrix} E + X_\xi^+ \mu_\xi X_\xi & -X_\xi^+ \mu_\xi \\ -\mu_\xi X_\xi & \mu_\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_\xi \\ \Pi \end{pmatrix} g^{1/4} + U(\xi), \quad (15)$$

где  $g$  – детерминант матрицы, обратной к  $\begin{pmatrix} Y_x & X_x^+ \\ X_x & I \end{pmatrix}$ ,  $\rho_\xi$  – совокупность операторов  $-i \frac{\partial}{\partial \xi_1}$ ,  $-i \frac{\partial}{\partial \xi_2}$ , ...,  $-i \frac{\partial}{\partial \xi_k}$ , а  $\Pi$  – оператор полного углового момента. Выражение (15) может быть упрощено с помощью простых коммутационных соотношений

$$\rho_{\xi_k} g^{1/4} = g^{1/4} \rho_{\xi_k} + \frac{i}{4} g^{-3/4} \frac{\partial g}{\partial \xi_k},$$

$$\Pi f(g) = f(g) \Pi,$$

$$\frac{\partial g}{\partial \xi_k} = g \operatorname{tr} \left( T \frac{\partial T^{-1}}{\partial \xi_k} \right) = -g \operatorname{tr} \left( T^{-1} \frac{\partial T}{\partial \xi_k} \right),$$

$$\operatorname{tr} \left( T \frac{\partial T^{-1}}{\partial \xi_k} \right) = \operatorname{tr} Y_\xi^{-1} \frac{\partial Y_\xi}{\partial \xi_k} - \operatorname{tr} \mu_\xi^{-1} \frac{\partial \mu_\xi}{\partial \xi_k}.$$

В результате оператор  $\mathbf{H}$  распадается на сумму трех операторов – колебательного  $H_v$ , вращательного  $H_r$  и колебательно-вращательного  $H_{vr}$ :

$$H_v = \frac{1}{2} \sum_i \rho_{\xi_i}^2 + U(\xi) + \frac{1}{32} \sum_{ij} \operatorname{tr} \left( \mu_\xi \frac{\partial \mu_\xi^{-1}}{\partial \xi_i} \right) \times \\ \times (E + X_\xi^+ \mu_\xi X_\xi)_{ij} \operatorname{tr} \left( \mu_\xi \frac{\partial \mu_\xi^{-1}}{\partial \xi_j} \right) - \\ - \frac{1}{8} \sum_{ij} \left( \frac{\partial (X_\xi^+ \mu_\xi X_\xi)_{ij}}{\partial \xi_i} \operatorname{tr} \left( \mu_\xi \frac{\partial \mu_\xi^{-1}}{\partial \xi_j} \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \rho_{\xi_i} (X_\xi^+ \mu_\xi)_{ij}, \\ H_r = \frac{1}{2} \Pi^+ \mu_\xi \Pi, \\ H_{vr} = -\frac{1}{2} (\rho_\xi X_\xi^+ \mu_\xi \Pi + \Pi \mu_\xi X_\xi \rho_\xi).$$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 357 с.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
3. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 699 с.
4. Коптев Г.С., Пентин Ю.А. Расчет колебаний молекул. М.: Изд-во МГУ, 1977. 208 с.
5. Махнев А.С., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. № 6. С. 644.
6. Махнев А.С., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н. и др. // Там же. 1978. Т. 19. № 1. С. 16.
7. Махнев А.С. // Изв. МАН ВШ. 2006. № 2(36). С. 82.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Jr. Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Menucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Salvador P., Dannenberg J.J., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S. and Pople J.A. Gaussian-98. Revision A.9. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1998.

9. Schmidt M.W., Balridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis V., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
10. Ochterski J.W. Vibrational Analysis in GAUSSIAN. [http://www.gaussian.com/g\\_whitepap/vib.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/vib.htm)
11. Gwinn W.D. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 477.
12. Кочиков И.В., Курамишина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. Обратные задачи колебательной спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1993. 240 с.
13. Makhnirov A.S. // Proc. SPIE. 2006. V. 6580. P. 65800B.
14. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: МГУ-Мир, 2001. 519 с.
15. Born M., Oppenheimer R. // Ann. Phys. 1927. V. 84. № 20. P. 457.
16. Eckart C. // Phys. Rev. 1935. V. 47. № 5. P. 552.
17. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц. М.: Наука, 1967. 575 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194.01

ПОЛУЧЕНИЕ ГАМИЛЬТониАНА ИЗОТОПОЗАМЕЩЕННОЙ  
МОЛЕКУЛЫ ВО ВНУТРЕННИХ ДЕКАРТОВЫХ КООРДИНАТАХ

© 2009 г. А. С. Махнев

Вятский государственный университет

E-mail: makhnirov@vgu.ru

Поступила в редакцию 21.01.2008 г.

Рассмотрена схема построения гамильтониана изотопозамещенной молекулы во внутренних декартовых координатах. Достоверность предлагаемой схемы подтверждена выполнимостью правил произведений Теллера–Редлиха для некоторых изотопов молекулы воды.

В решении многих задач колебательной и колебательно-вращательной спектроскопии широкое распространение получило использование изотопической связи между параметрами молекул [1–5]. Благодаря этой связи проще идентифицировать спектры, находить силовые постоянные, постоянные колебательно-вращательного кориолисова взаимодействия и т.д. Для этого необходимо знать гамильтониан соответствующего изотопа рассматриваемой молекулы.

В работе [6] на основе анализа влияния изотопозамещения на систему электронно-ядерных уравнений для произвольной молекулы сформулированы условия инвариантности потенциальной функции во внутренних декартовых координатах и получены следующие выражения для составных частей ее колебательно-вращательного гамильтониана:

$$\begin{aligned}
 H_v = & \frac{1}{2} \sum_i \rho_{\xi_i}^2 + U(\xi) + \frac{1}{32} \sum_{ij} \text{tr} \left( \mu_{\xi} \frac{\partial \mu_{\xi}^{-1}}{\partial \xi_i} \right) \times \\
 & \times \left( E + X_{\xi}^{\dagger} \mu_{\xi} X_{\xi} \right) \text{tr} \left( \mu_{\xi} \frac{\partial \mu_{\xi}^{-1}}{\partial \xi_j} \right) - \\
 & - \frac{1}{8} \sum_{ij} \left( \frac{\partial (X_{\xi}^{\dagger} \mu_{\xi} X_{\xi})_{ij}}{\partial \xi_i} \text{tr} \left( \mu_{\xi} \frac{\partial \mu_{\xi}^{-1}}{\partial \xi_j} \right) \right) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \rho_{\xi_i} (X_{\xi}^{\dagger} \mu_{\xi} X_{\xi})_{ij} \rho_{\xi_j}, \\
 H_{vr} = & -\frac{1}{2} (\rho_{\xi}^{\dagger} X_{\xi}^{\dagger} \mu_{\xi} \Pi + \Pi^{\dagger} \mu_{\xi} X_{\xi} \rho_{\xi}), \\
 H_r = & \frac{1}{2} \Pi^{\dagger} \mu_{\xi} \Pi.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Чтобы получить выражение для колебательно-вращательного гамильтониана изотопозамещенной молекулы, рассмотрим самый общий случай, когда массы ядер основной молекулы  $m_1, m_2, \dots, m_n$  заменяются на новые массы изотопа  $m_1^*, m_2^*, \dots, m_n^*$ . Необходимость в особом построении такого гамильтониана в системе внутренних декартовых координат связана с выполнимостью основного условия инвариантности потенциала  $U(x)$  в этих координатах – гамильтонианы всех изотопов должны быть записаны в единой системе координат. В криволинейных естественных координатах  $\mathbf{R}$ , в отличие от данного случая, гамильтонианы всех изотопов имеют одинаковую структуру, и там достаточно массы ядер основной молекулы заменить массами изотопов.

Напомним, что выражение (1) записано в следующей системе координат: начало декартовой системы помещено в центр масс ядер основной молекулы, а ее оси направлены по главным осям инерции и закреплены с равновесной конфигурацией в соответствии с условиями Экарта. Поэтому колебательно-вращательный гамильтониан изотопа  $\mathbf{H}^*$  в силу означенных требований инвариантности  $U(x)$  должен быть записан в той же системе координат, что и (1). Поскольку молекулярная система координат в (1) фактически определяется условиями

$$\sum_i m_i |x_i\rangle = 0, \tag{2}$$

$$\sum_i m_i (|X_{i0}\rangle \times |x_i\rangle) = 0, \tag{3}$$

то казалось бы, исключив эти условия (связи) из выражения для полной колебательно-вращательной энергии изотопа:

$$T^* = \frac{1}{2}\omega^\dagger I^* \omega + \frac{1}{2}\dot{x}^\dagger m \dot{x} + \frac{1}{2}\omega^\dagger x^\dagger m^* I^\alpha \dot{x} + \frac{1}{2}\dot{x}^\dagger (I^\alpha)^\dagger m^* x \omega, \quad (4)$$

мы автоматически приходим к той же самой системе координат. Хотя это, действительно, так (декартова система осей в обоих случаях будет одной и той же), однако правильного выражения для колебательно-вращательного гамильтониана изотопозамещенной молекулы мы при этом все-таки не получим. Дело в том, что при исключении связи (2) из выражения (4) фактически происходит отделение центра масс не изотопа, а основной молекулы с массами ядер  $m_1, m_2, \dots, m_n$ . Это обстоятельство приводит к неправильному разделению энергии движущихся частиц на энергию движения центра масс и энергию внутреннего движения, а, следовательно, и к не совсем корректному колебательно-вращательному гамильтониану. Чтобы этого не происходило, преобразование колебательно-вращательной энергии изотопа к системе координат основной молекулы необходимо осуществлять в несколько этапов.

1. *Исключение движения центра масс изотопа.* Будем исходить из выражения для кинетической энергии движения ядер изотопозамещенной молекулы в системе координат, начало которой помещено в ее центр масс

$$T^* = \frac{1}{2} \sum_{ij} m_i^* \dot{x}_i \dot{x}_j \delta_{ij}. \quad (5)$$

Чтобы отделить движение центра масс изотопа, из выражения (5) необходимо исключить связь

$$\sum_i m_i^* |x_i\rangle = 0.$$

Для этого перейдем к новым переменным  $Y$  в соответствии со следующими преобразованиями:

$$\begin{pmatrix} Y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & 0 \\ m_1^* \dots m_{n-1}^* & m_n^* \end{pmatrix} (X),$$

$$(X) = \begin{pmatrix} E \\ -m_1^*/m_n^*, \dots, -m_{n-1}^*/m_n^* \end{pmatrix} (Y).$$

Тогда матрицы кинетической энергии  $T^*$  и  $G^*$  ( $T^*$  – в координатном представлении в независимых координатах,  $G^*$  – в импульсном представлении в за-

висимых координатах) после такого преобразования будут иметь вид

$$T^* = \begin{pmatrix} m_1^* + \frac{m_1^{*2}}{m_n^*} & \frac{m_1^* m_2^*}{m_n^*} & \dots & \frac{m_1^* m_{n-1}^*}{m_n^*} \\ \frac{m_1^* m_2^*}{m_n^*} & m_2^* + \frac{m_2^{*2}}{m_n^*} & \dots & \frac{m_2^* m_{n-1}^*}{m_n^*} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{m_1^* m_{n-1}^*}{m_n^*} & \frac{m_2^* m_{n-1}^*}{m_n^*} & \dots & m_{n-1}^* + \frac{m_{n-1}^{*2}}{m_n^*} \end{pmatrix},$$

$$G^* = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1^*} - \frac{1}{M^*} & -\frac{1}{M^*} & \dots & -\frac{1}{M^*} \\ -\frac{1}{M^*} & \frac{1}{m_2^*} - \frac{1}{M^*} & \dots & -\frac{1}{M^*} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\frac{1}{M^*} & -\frac{1}{M^*} & \dots & \frac{1}{m_n^*} - \frac{1}{M^*} \end{pmatrix}.$$

2. *Перенос начала системы координат из центра масс изотопа в центр масс основной молекулы.* Положения центров масс изотопозамещенной  $\rho^*$  и основной  $\rho^0$  молекул, как известно, в любой системе координат определяются следующими соотношениями:

$$\rho^0 = \sum_i m_i x_i / \sum_i m_i, \quad \rho^* = \sum_i m_i^* x_i / \sum_i m_i^*,$$

$$\rho = \rho^0 - \rho^* = \sum_i \left( \frac{m_i}{M} - \frac{m_i^*}{M^*} \right) x_i.$$

Следовательно, чтобы осуществить перенос начала координат из центра масс изотопа в центр масс основной молекулы, необходимо от координат всех

ядер отнять вектор  $\rho$ , т.е.  $x_i = x_i - \sum_i \left( \frac{m_i}{M} - \frac{m_i^*}{M^*} \right) x_i$ . В

матричном виде это преобразование можно записать следующим образом:

$$|X\rangle = (E - \varepsilon)|X\rangle, \quad (6)$$

где  $\varepsilon$  – матрица,  $i$ -й столбец которой состоит из элементов вида  $m_i/M - m_i^*/M^*$ . Поскольку преобразование (6) затрагивает координаты всех ядер без исключения, для получения нового выражения для кинетической энергии мы должны воспользоваться матрицей  $G^*$ . Тогда

$$\begin{aligned} \tilde{G}^* &= (E - \varepsilon)G^*(E - \varepsilon)^\dagger = \\ &= G + (G^* - G - \varepsilon G^* - G^* \varepsilon^\dagger + \varepsilon G^* \varepsilon^\dagger) = G + g^*, \end{aligned}$$

где  $G$  – матрица кинетической энергии в импульсном представлении основной молекулы с элементами:  $G_{ii} = 1/m_i - 1/M$ ,  $G_{ij} = 1/M$ , а  $g^*$  – малые добавки, обусловленные изотопозамещением. Для перехода к координатному представлению матрицы  $\tilde{G}^*$  из нее следует сначала исключить зависимые координаты, что достигается путем вычеркивания соответствующих строк и столбцов, а от оставшейся части вычислить обратную матрицу. Очевидно, что полученный при этом результат также можно представить в виде суммы двух матриц:  $T$  – матрицы кинетической энергии основной молекулы и  $t^*$  – матрицы малых добавок, обусловленных изотопозамещением. В итоге кинетическую энергию движения ядер изотопозамещенной молекулы в системе координат, начало которой находится в центре масс основной молекулы, можно записать следующим образом:

$$T^* = \frac{1}{2} \dot{Y}^\dagger (T + t^*) \dot{Y} \quad (7)$$

( $Y$  – набор  $3n - 3$  декартовых координат).

3. *Отделение вращательных переменных.* Для разделения колебательно-вращательных движений в (7) вектор скорости  $\dot{Y}_i$  ( $i = 1, 3n - 3$ ) следует разложить в сумму двух составляющих

$$\dot{Y}_i = (\omega \times |\tilde{Y}_i\rangle) + |\dot{\tilde{Y}}_i\rangle,$$

где  $\omega$  – вектор угловой скорости вращения молекулярной системы осей, а  $(|\tilde{Y}_i\rangle)$  – координаты во вращающейся системе. Тогда

$$T^* = \frac{1}{2} \omega^\dagger I^* \omega + \frac{1}{2} \dot{\tilde{Y}}^\dagger (T + t^*) \dot{\tilde{Y}} + \frac{1}{2} \omega^\dagger \tilde{Y}^\dagger (T + t^*) I^\alpha \dot{\tilde{Y}} + \frac{1}{2} \dot{\tilde{Y}}^\dagger (I^\alpha)^\dagger (T + t^*) \tilde{Y} \omega. \quad (8)$$

Далее, представив вектор  $\tilde{Y}_i$  в виде суммы равновесного значения координаты  $Y_{i0}$  и отклонения от него  $|Y_i\rangle$  и учитывая, что в координатах  $|Y\rangle$  условие Экарта (3) имеет следующий вид:  $Y_0 I^\alpha m Y = 0$  (в матричных обозначениях), после ряда несложных преобразований из (8) получим

$$T^* = \frac{1}{2} \omega^\dagger I^* \omega + \frac{1}{2} \dot{Y}^\dagger (T + t^*) \dot{Y} + \frac{1}{2} \omega^\dagger [Y^\dagger (T + t^*) + Y_0 t^*] I^\alpha \dot{Y} + \frac{1}{2} \dot{Y}^\dagger (I^\alpha)^\dagger [t^* Y_0^\dagger + (T + t^*) Y] \omega. \quad (9)$$

В выражении (9) переменные  $|Y\rangle$  не являются независимыми. Чтобы окончательно в (9) отделить вращение от колебаний, из него следует исключить связь (3). Выбор условия Экарта (3), а не условия

$$\sum_i m_i^* (|X_{i0}\rangle \times |x_i\rangle) = 0, \quad (10)$$

обусловлен тем, что только использование связи (3) приводит к полному совпадению систем координат основной молекулы и изотопа. В силу того, что центр масс в выражении (9) уже отделен, условие (3) следует применять в видоизмененной форме. Тогда, переходя к новым переменным

$$\begin{pmatrix} X \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & 0 \\ r_\alpha & r_\beta \end{pmatrix} (Y),$$

$$(Y) = \begin{pmatrix} E \\ -r_\beta^{-1} r_\alpha \end{pmatrix} (X) = C|x\rangle,$$

получаем следующее выражение для колебательно-вращательной энергии изотопа в системе координат основной молекулы

$$T^* = \frac{1}{2} (x, \omega) \begin{pmatrix} Y_x^\dagger (\chi_x^*)^\dagger \\ \chi_x^* & I^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{X} \\ \omega \end{pmatrix}, \quad (11)$$

$$Y_x^* = C^\dagger (T + t^*) C,$$

$$\chi_x^* = [x^\dagger C^\dagger (T + t^*) + x_0 t^*] I^\alpha C.$$

Поскольку потенциальная функция  $U(x)$  для изотопа и основной молекулы в приближении Борна–Оппенгеймера одинакова, далее матрицу  $Y_x^*$  и гармоническую часть потенциала  $U_0$  мы можем одновременно привести к диагональному виду. В новых координатах, которые обозначим буквой  $\xi$ , классический и квантово-механический гамильтонианы изотопозамещенной молекулы по своему внешнему виду будут похожи на гамильтонианы основной молекулы, только вместо величин  $\chi_\xi$  и  $\mu_\xi$  будут стоять  $\chi_\xi^*$  и  $\mu_\xi^*$ . Однако следует отметить, что колебательно-вращательный гамильтониан изотопа имеет ряд существенных отличий. В частности, кориолисов член этого оператора содержит слагаемое  $X_0 t^* I^\alpha C$ , которое ранее нигде не встречалось. Его появление обусловлено не совсем обычным представлением колебательно-вращательной составляющей полной энергии изотопа (в силу того, что при разделении колебательно-вращательных движений в изото-



позамещенной молекуле мы вынуждены были пользоваться условием Экарта (3), слагаемое (10) оказалось неравным нулю из-за различия в массах  $m$  и  $m^*$ .

Указанное обстоятельство приводит к появлению в колебательно-вращательном гамильтониане изотопа постоянных кориолисова взаимодействия ( $\zeta$ -постоянных) двух типов в соответствии с каждым из слагаемых в  $\chi_x^*$ . Кроме того, из (11) видно, что в матрице  $Y_x^*$  и в традиционном кориолисовом члене присутствуют операторы  $t^*$ , которые как раз и должны определять изотопические сдвиги в частотах гармонических колебаний и в постоянных колебательно-вращательного кориолисова взаимодействия. Величины этих сдвигов при известном силовом поле легко могут быть оценены либо точно путем решения соответствующих вековых уравнений, либо приближенно по теории возмущений.

Описанная выше схема получения колебательно-вращательного гамильтониана изотопозамещенной молекулы может показаться, на первый взгляд, несколько сложной. Однако это не так. Во-первых, эта схема достаточно логична и последовательна, поскольку учитывает все необходимые требования, предъявляемые к гамильтониану молекулярной системы (закон сохранения полного импульса, инвариантность потенциальной функции и т.д.). Во-вторых, все преобразования в этом гамильтониане, осуществляющие переходы от одних координат к другим, линейны, матрицы их легко находятся на основании масс ядер и равновесной геометрической конфигурации молекулы. И, наконец, в-третьих, процедуры получения (расчета) параметров колебательно-

вращательных гамильтонианов, как основной молекулы, так и изотопа легко поддаются программированию. Для этого необходимо только знание равновесных декартовых координат и масс атомов в молекуле.

#### Численный пример: изотопы молекулы воды

Для того чтобы проиллюстрировать применение внутренних декартовых координат и проверить правильность рассмотренной выше схемы построения гамильтониана изотопозамещенной молекулы, проведем расчет матриц кинетической энергии и кинематических коэффициентов для некоторых изотопозамещенных молекул воды в этих координатах. Координаты атомов водорода и кислорода молекулы воды в декартовой системе координат, начало которой помещено в центр масс ядер, а оси координат направлены вдоль главных осей инерции, имеют следующие равновесные значения:

$$\begin{aligned} & \text{H1}(-0.5178, 0, -0.7592), \quad \text{H2}(-0.5178, 0, 0.7592), \\ & \text{O}(0.06473, 0, 0), \end{aligned}$$

которые вычислены с учетом ее структурных параметров (длина связи  $r_e = 0.957 \text{ \AA}$ , а валентный угол  $\phi_e = 105^\circ$ ).

Если  $(x_1, y_1, z_1)$  – декартовы смещения атома водорода H1,  $(x_2, y_2, z_2)$  – атома водорода H2, а  $(x_3, y_3, z_3)$  – атома кислорода, то при выборе в качестве независимого набора из трех переменных  $(z_1, z_2, x_3)$  и задании остальных в соответствии с условиями Экарта матрица перехода от старых координат к новым переменным будет иметь вид

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ m_1 & 0 & 0 & m_2 & 0 & 0 & 0 & m_3 & 0 & 0 \\ 0 & m_1 & 0 & 0 & m_2 & 0 & 0 & 0 & m_3 & 0 \\ 0 & 0 & m_1 & 0 & 0 & m_2 & 0 & 0 & 0 & m_3 \\ 0 & -m_1 Z_{10} & 0 & 0 & -m_2 Z_{20} & 0 & 0 & 0 & -m_3 Z_{30} & 0 \\ m_1 Z_{10} & 0 & -m_1 X_{10} & m_2 Z_{20} & 0 & -m_2 X_{20} & m_3 Z_{30} & 0 & -m_3 X_{30} & 0 \\ 0 & m_1 X_{10} & 0 & 0 & m_2 X_{20} & 0 & 0 & 0 & m_3 X_{30} & 0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где  $m_i$  – массы, а  $X_{i0}, Y_{i0}, Z_{i0}$  – равновесные значения координат. В численном виде эта матрица будет выглядеть следующим образом:

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 16 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 16 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 16 \\ 0 & 0.759 & 0 & 0 & -0.759 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0.759 & 0 & 0.518 & 0.759 & 0 & 0.518 & 0 & 0 & -1.036 \\ 0 & -0.518 & 0 & 0 & -0.518 & 0 & 0 & 1.036 & 0 \end{pmatrix}.$$

Легко убедиться, что при выбранном нами независимом наборе декартовых координат преобразование (12) невырождено, так как определитель матрицы  $B$  не равен нулю. В этом случае легко находится матрица обратного преобразования  $A$ . С учетом того, что координаты Экарта тождественно равны нулю, эта матрица будет иметь вид

$$A = \begin{pmatrix} 0.384 & 0.384 & -8 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ -0.384 & -0.384 & -8 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -0.063 & -0.063 & 0 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Знание матрицы  $A$  позволяет без труда найти матрицу кинетической энергии  $T$  с элементами  $t_{ij}$  по следующей формуле:

$$T = A^\dagger m^{-1} A = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{pmatrix}, \quad (14)$$

где  $m^{-1}$  – диагональная матрица обратных масс, а элементы  $t_{ij}$  имеют следующие аналитические выражения:

$$t_{11} = 1 + 16 \frac{m_1^2}{m_3^2} + \frac{(X_{30} - X_{10})^2}{(Z_{10} - Z_{20})^2} \left( 1 + \frac{m_1^2}{m_2^2} \right),$$

$$t_{22} = 1 + 16 \frac{m_2^2}{m_3^2} + \frac{(X_{30} - X_{20})^2}{(Z_{10} - Z_{20})^2} \left( 1 + \frac{m_2^2}{m_1^2} \right),$$

$$t_{33} = 16 + \frac{(Z_{30} - Z_{10})^2}{(Z_{10} - Z_{20})^2} m_3^2 \left( \frac{1}{m_1^2} + \frac{1}{m_2^2} \right),$$

$$t_{21} = t_{12} = 16 \frac{m_1 m_2}{m_3^2} + \frac{(X_{30} - X_{10})(X_{30} - X_{20})}{(Z_{10} - Z_{20})^2} \left( \frac{m_1}{m_2} + \frac{m_2}{m_1} \right),$$

$$t_{31} = t_{13} = \frac{(X_{30} - X_{10})}{(Z_{10} - Z_{20})^2} m_3 \times \left( \frac{m_1}{m_2} (Z_{30} - Z_{10}) + \frac{1}{m_1} (Z_{30} - Z_{20}) \right),$$

$$t_{32} = t_{23} = \frac{(X_{30} - X_{20})}{(Z_{10} - Z_{20})^2} m_3 \times \left( \frac{m_2}{m_1} (Z_{30} - Z_{20}) + \frac{1}{m_2} (Z_{30} - Z_{10}) \right).$$

Численное значение матрицы  $T$  будет таким

$$T = \begin{pmatrix} 1.357 & 0.357 & 0 \\ 0.357 & 1.357 & 0 \\ 0 & 0 & 144 \end{pmatrix}.$$

Эта же матрица в импульсном представлении (матрица кинематических коэффициентов) получится путем обращения матрицы  $T$

$$G_{x_0} = T^{-1} = \begin{pmatrix} 0.792 & -0.208 & 0 \\ -0.208 & 0.792 & 0 \\ 0 & 0 & 0.006944 \end{pmatrix}.$$

Для проверки правильности схемы построения гамильтониана изотопозамещенной молекулы, изложенной выше, воспользуемся известным правилом произведений Теллера–Редлиха [4], которое должно быть, строго говоря, справедливо в любых системах координат, и посмотрим, как оно выполняется для некоторых изотопозамещенных

молекул воды во внутренних декартовых и в естественных координатах. Согласно этому правилу

$$\prod_i \left( \frac{\omega_{ik}}{\omega_i} \right)^2 = \frac{\det G_k}{\det G}, \quad (15)$$

где  $G$  – матрица кинематических коэффициентов основной молекулы;  $G_k$  – матрица кинематических коэффициентов  $k$ -го изотопа;  $\omega_i$  – гармонические частоты основной молекулы;  $\omega_{ik}$  – гармонические частоты  $k$ -го изотопа. Рассчитав все необходимые матрицы, в итоге получили следующие результаты:

для молекулы  $\text{H}_2^{18}\text{O}$

$$G_x = \begin{pmatrix} 0.789 & -0.211 & 0 \\ -0.211 & 0.789 & 0 \\ 0 & 0 & 0.006859 \end{pmatrix},$$

$$G_R = \begin{pmatrix} 1.056 & -0.014 & -0.056 \\ -0.014 & 1.056 & -0.056 \\ -0.056 & -0.056 & 2.328 \end{pmatrix},$$

$$\frac{\det G_x}{\det C_{x_0}} = 1.021, \quad \frac{\det G_R}{\det G_{R_0}} = 1.021,$$

$$\prod_i \left( \frac{\omega_i}{\omega_{i0}} \right)^2 = 1.021;$$

для молекулы  $\text{D}_2^{16}\text{O}$

$$G_x = \begin{pmatrix} 0.406 & -0.094 & 0 \\ -0.094 & 0.406 & 0 \\ 0 & 0 & 0.003858 \end{pmatrix},$$

$$G_R = \begin{pmatrix} 0.562 & -0.016 & -0.063 \\ -0.016 & 0.562 & -0.063 \\ -0.063 & -0.063 & 1.264 \end{pmatrix}$$

$$\frac{\det G_x}{\det C_{x_0}} = 6.727, \quad \frac{\det G_R}{\det G_{R_0}} = 6.717,$$

$$\prod_i \left( \frac{\omega_i}{\omega_{i0}} \right)^2 = 6.695;$$

для молекулы  $\text{DT}^{16}\text{O}$

$$G_x = \begin{pmatrix} 0.293 & -0.073 & 0.00188 \\ -0.073 & 0.385 & 0.002667 \\ 0.00188 & 0.002667 & 0.00328 \end{pmatrix},$$

$$G_R = \begin{pmatrix} 0.396 & -0.016 & -0.063 \\ -0.016 & 0.563 & -0.063 \\ -0.063 & -0.063 & 1.082 \end{pmatrix}$$

$$\frac{\det G_x}{\det C_{x_0}} = 11.609, \quad \frac{\det G_R}{\det G_{R_0}} = 11.199,$$

$$\prod_i \left( \frac{\omega_i}{\omega_{i0}} \right)^2 = 11.148;$$

для молекулы  $\text{T}_2^{16}\text{O}$

$$G_x = \begin{pmatrix} 0.277 & -0.056 & 0 \\ -0.056 & 0.277 & 0 \\ 0 & 0 & 0.002829 \end{pmatrix},$$

$$G_R = \begin{pmatrix} 0.396 & -0.016 & -0.063 \\ -0.016 & 0.396 & -0.063 \\ -0.063 & -0.063 & 0.9 \end{pmatrix}$$

$$\frac{\det G_x}{\det C_{x_0}} = 19.454, \quad \frac{\det G_R}{\det G_{R_0}} = 19.279,$$

$$\prod_i \left( \frac{\omega_i}{\omega_{i0}} \right)^2 = 19.157.$$

В этих расчетах

$$G_{x_0} = \begin{pmatrix} 0.792 & -0.208 & 0 \\ -0.208 & 0.792 & 0 \\ 0 & 0 & 0.006944 \end{pmatrix},$$

$$G_R = \begin{pmatrix} 1.062 & -0.0016 & -0.063 \\ -0.016 & 1.062 & -0.063 \\ -0.063 & -0.063 & 2.356 \end{pmatrix}$$

– матрицы кинематических коэффициентов для основной молекулы  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Индекс  $x$  у матрицы указывает на то, что она вычислена во внутренних декартовых координатах, а индекс  $R$  на то, что матрица вычислена во внутренних естествен-

ных координатах (изменения длин связей и валентного угла) по методу Вильсона–Ельяшевича [1–4]. Гармонические частоты изотопов воды взяты из работы [7].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что данное правило хорошо выполняется, и, следовательно, схема построения гамильтониана верна. Некоторые отличия можно объяснить, во-первых, тем, что гармонические частоты являются расчетными величинами, а не экспериментальными, и, во-вторых, различием в координатных системах – внутренние декартовы координаты являются точными, а естественные координаты в данном случае будут приближенными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вильсон Е, Дешус Дж., Кросс П.* Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 357 с.
2. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
3. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 699 с.
4. *Коптев Г.С., Пентин Ю.А.* Расчет колебаний молекул. М.: Изд-во МГУ, 1977. 208 с.
5. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 159 с.
6. *Махнев А.С.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3.
7. *Ярославская Е.В., Скотников А.И., Свердлов Л.М.* Решение механической ангармонической спектроскопической задачи для нелинейных XYZ молекул. Изотопы молекулы воды. М., 1981. 23 с. – Деп. в ВИНТИ 10.02.81, № 996-81.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

### DFT STUDIES ON THE ADDITION REACTION BETWEEN GERMYLENE AND FURAN

© 2009 Xiaojun Tan\*, Weihua Wang\*\*, Ping Li\*\*, Fei Liu\*\*\*

\*College of Medical and Life Science, University of Jinan, Jinan, Shandong, People's Republic of China

\*\*Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu, Shandong, People's Republic of China

\*\*\*Shandong Provincial Institute for Drug Control, Jinan, Shandong, People's Republic of China

Received January 25, 2008

**Abstract** – The mechanism of the addition reaction of germylene  $H_2Ge$  and furan has been investigated with B3LYP/6-311+G\* method, including geometry optimization and vibrational analysis for the involved stationary points on the potential energy surface. From the surface energy profile, it can be predicted that there are four reactions (1)–(4). Reactions (1) and (2) are similar, which are reactions between  $H_2Ge$  and C=C of isolated furan. Furthermore,  $H_2Ge$  can react with oxygen atom of furan to form a stable complex  $H_2Ge$ –Furan. Reaction (3) and (4) are similar, which are reactions between  $H_2Ge$  and C=C of the complex  $H_2Ge$ –Furan. All the reactions consist of two steps: the two reactants first form an intermediate (INT) through a barrier-free exothermic reaction; this intermediate then isomerizes to a product (P) via a transition state (TS).

#### INTRODUCTION

Germylene is an important active intermediate in some organic germanium reactions. Some special reactions involving germylene, such as insertion reactions [1–4], addition reactions [5], polymerization reactions [6], and so on, have been regarded as effective methods to synthesize relevant germanium compounds containing new bonds and heterocycles [7–9]. Moreover, the reactions of germylenes are of interest both because of their involvement in the breakdown mechanism of germanes leading to solid germanium (chemical vapor deposition) [10, 11] and also because of their involvement in germane and organogermane decompositions [12]. Several stable germylenes compounds have been synthesized [13–15]. The first direct kinetic measurements of germylene,  $GeH_2$ , have been reported by Becerra et al. [16] using the technique of laser flash photolysis combined with time-resolved laser resonant absorption. Taking the similar technology, more germylenes and their reactions have been studied in detail [17–20].

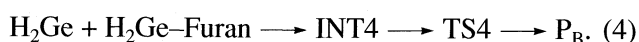
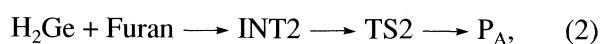
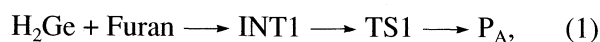
As to the theoretical study of germylenes, some groups have reported the reaction of germylenes with small molecules, such as ethylene [21], quinine [22], oxirane and thiirane [23]. It's reported that many organic germanium compounds have been found to have biologic activity [24–26]. Therefore, it is very important to study the reaction between germylene and biologic molecule furan. In present paper, we investigate the addition reaction between germylene and furan employing B3LYP/6-311+G\* level, intermediates (INT), transition states (TS) and product (P) have been founded, and we put forward the reasonable explanation to those reactions. Hopefully, the present results would be helpful for further experimental and theoretical studies on germylene, especially for the development of organic germanium medicaments.

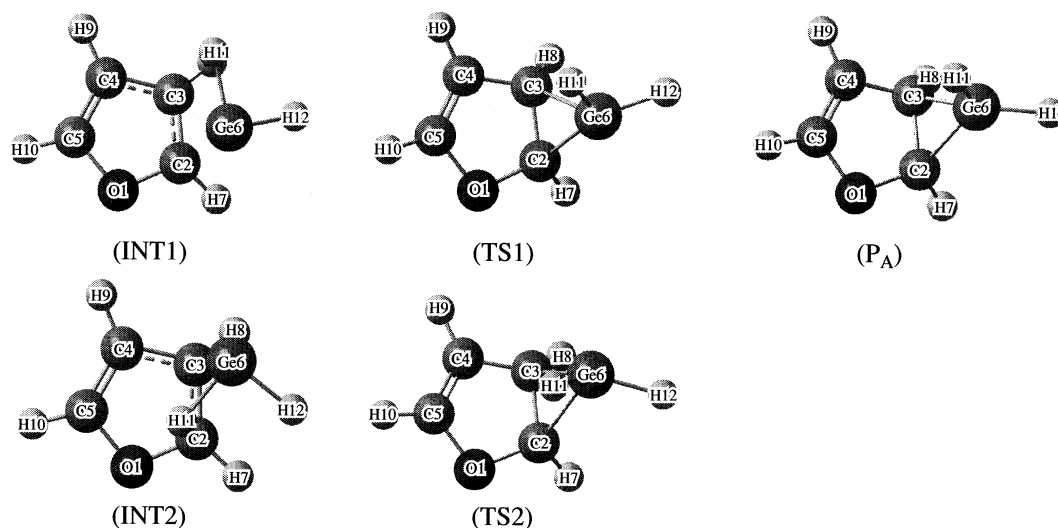
#### CALCULATION METHOD

The density functional theory (DFT [27, 28]) B3LYP (Becke's three-parameter hybrid function [24] with the non-local correlation of Lee–Yang–Parr [29]) method combined with 6-311+G\* basis base are employed to locate all the stationary points along the reaction pathways. Frequency analyses have also been carried out to confirm the nature of the minima and transition states. Moreover, intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations have also been performed to further validate the calculated transition states connecting reactants and products. Additionally, relevant energy quantities, such as reaction energy and barrier energies, have been corrected with zero-point vibrational energy (ZPVE) corrections. All the calculations have been performed using Gaussian 98 programs [30].

#### RESULTS AND DISCUSSION

Theoretical calculations indicate that ground state of germylene  $H_2Ge$  is singlet. Furan is aromatic compound, because of existence of oxygen atom, the bond length of C–C in furan isn't equal absolutely. Germylene has electrophilicity, it can form complexes with double bond C=C or oxygen atom of furan. Therefore, there are four possible pathways of reaction as follows:





**Fig. 1.** The optimized structures and the atomic numbering for the species in addition reactions (1) and (2) at B3LYP/6-311+G\* level.

### Reactions (1) and (2)

When germylene approach to furan paralleled with it, germylene can form two complexes with double bond C2=C3 of furan, which are barrier-free processes. The geometrical parameters for the intermediates (INT1, INT2), transition states (TS1, TS2), and product P<sub>A</sub> appearing in reaction (1) and (2) are given in Fig. 1 and Table 1, the energies are listed in Table 2, and the potential energy surfaces for the addition reaction are given in Fig. 2. The unique imaginary frequency of the transition states TS1 and TS2 are  $-313.3$  and  $-337.4$   $\text{cm}^{-1}$ , respectively, and the transition states can therefore be affirmed as real. According to the calculation of the IRC of TS1 and TS2, and further optimization for the primary IRC results, TS1 connects INT1 and P<sub>A</sub>, TS2 connects INT2 and P<sub>A</sub>, respectively.

According to Fig. 2, it can be directly seen that reaction (1) or (2) consists of two steps: the first one is a barrier-free exothermic reaction of 29.5 or 27.8 kJ/mol, re-

sulting in an intermediate INT1 or INT2; then, INT1 or INT2 isomerizes to product P<sub>A</sub> with 69.0 or 68.8 kJ/mol.

Reactions (1) and (2) are very similar. In reaction (1), H<sub>2</sub>Ge approached to furan annulus from C2 initially, which formed the intermediate INT1. However, in reaction (2), H<sub>2</sub>Ge approached to furan from C3 and formed the intermediate INT2. We select reaction (1) as an example to show the addition reaction between H<sub>2</sub>Ge and furan. Compared with the isolated furan, the aromaticity of furan in INT1 is spoiled, which can be concluded by the geometrical parameters of furan and INT1. For example, the bond length of C2–C3 in INT1 prolonged slightly by 0.0025 nm than that in isolated furan, at the same time, the dihedral angle of OC2C3H7 in INT1 changed to  $-159.8^\circ$ . In transition state TS1, the distance of C2–Ge and C3–Ge reach to 0.2017 and 0.2073 nm, respectively. Compared with the INT1, the distance of C2–Ge and C3–Ge in TS1 is shortened by 0.0492 and 0.0686 nm, respectively. At the same time, the bond length of C2–C3 elongate to 0.1498 nm,

**Table 1.** Geometrical parameters of reactant (Furan), intermediates (INT), transition states (TS), and products (P<sub>A</sub>) in addition reactions (1) and (2) at B3LYP/6-311+G\* level (bond length in nm, bond angle in degree (°), respectively)

Geometries	O–C2	C2–C3	C3–C4	C2–Ge	C3–Ge	GeC2C3	GeC3C2	OC2C3Ge	OC2C3H7	OC2C3H11
Furan	0.1363	0.1358	0.1436							
INT1	0.1371	0.1383	0.1431	0.2509	0.2759	85.1	64.9	109.8	$-159.8$	104.2
TS1	0.1403	0.1498	0.1479	0.2017	0.2073	70.5	66.5	116.7	$-136.5$	92.2
INT2	0.1351	0.1379	0.1447	0.2810	0.2536	64.2	86.4	107.0	$-176.0$	42.9
TS2	0.1431	0.1495	0.1476	0.2066	0.2030	67.3	69.9	116.1	$-131.5$	87.3
P <sub>A</sub>	0.1428	0.1534	0.1488	0.1983	0.1993	67.6	67.0	117.8	$-130.3$	91.5

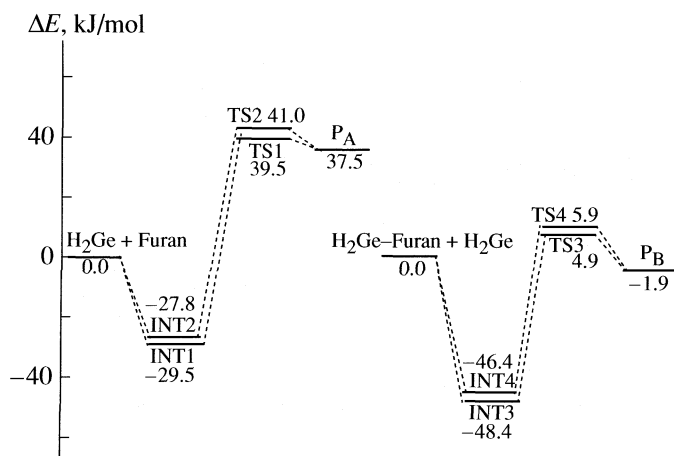
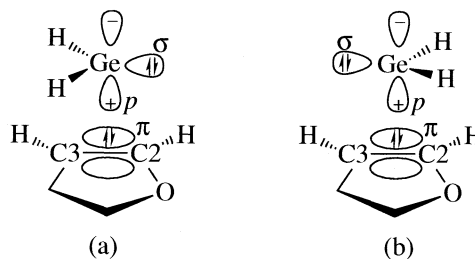
**Table 2.** The electronic structure energies ( $E_{SE}$ ), zero-point energies ( $E_{ZP}$ ), total energies ( $E_T = E_{SE} + E_{ZP}$ ) and relative energies ( $E_R$ ) for the species of the addition reaction between germylene and furan at B3LYP/6-311+G\* level

Species	$-E_{SE}$ , a.u.	$E_{ZP}$ , a.u.	$-E_T$ , a.u.	$E_R$ , kJ/mol
Reactions (1) and (2)				
H <sub>2</sub> Ge + Furan	2308.237001	0.080293	2308.156708	0.0
INT1	2308.251936	0.083983	2308.167953	-29.5
TS1	2308.225629	0.083967	2308.141662	39.5
INT2	2308.251252	0.083946	2308.167306	-27.8
TS2	2308.225047	0.083971	2308.141076	41.0
P <sub>A</sub>	2308.226908	0.084500	2308.142408	37.5
Reactions (3) and (4)				
H <sub>2</sub> Ge + H <sub>2</sub> Ge-Furan	4386.406854	0.094292	4386.312562	0.0
INT3	4386.419372	0.097839	4386.321533	-48.4
TS3	4386.399229	0.098022	4386.301207	4.9
INT4	4386.418409	0.097668	4386.320741	-46.4
TS4	4386.398848	0.098026	4386.300822	5.9
P <sub>B</sub>	4386.402608	0.098811	4386.303797	-1.9

which is corresponded with the normal C–C single bond. Thus, in the TS1, the new C2–Ge bond and C3–Ge bond are to be formed and the  $\pi$  bond of C2–C3 is to be broken simultaneously. On the other hand, the dihedral angle of OC2C3H7 in TS1 reached to  $-136.5^\circ$ , which also suggest it is impossible to maintain double bond between C2 and C3. Compared with TS1, the distance of C2–Ge and C3–Ge in product P<sub>A</sub> shortened to 0.1983 and 0.1993 nm, respectively, which denote the

formation of C2–Ge and C3–Ge bonds. At the same time, the distance of C2–C3 in P<sub>A</sub> elongated to 0.1534 nm, which suggest that the initial double bond between C2 and C3 has transferred to single bond.

The mechanisms of the reactions (1) and (2) could be explained with the frontier molecular orbital (shown in Fig. 3 and 1). Taking the reaction (1) as an example, we describe this reaction. The combination of the unoccupied  $4p$  orbital of Ge atom of germylene with the  $\pi$  orbital of C2–C3 of furan gives a  $\pi \rightarrow p$  donor-acceptor bond, forming a new three-membered ring comprised of GeC2C3 intermediate INT1 as germylene initially interacts with furan. We have done careful potential energy surface scan for the formation of INT1. The results show that the formation of INT1 is a barrier-free exothermic reaction, which is probably due to the strong bonding effect of the  $4p$  unoccupied orbital of

**Fig. 2.** The potential energy surface for the addition reactions between germylene and furan at B3LYP/6-311+G\* level.**Fig. 3.** MO symmetry-adaptation of H<sub>2</sub>Ge and C=C of furan.

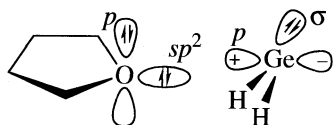


Fig. 4. MO symmetry-adaptation of  $\text{H}_2\text{Ge}$  and oxygen atom of furan.

Ge atom of germylene with the  $\pi$ -bonded electron cloud of C2–C3 of furan. With the reaction going on, germylene will rotate clockwise in the plane of GeC2C3, and then the lone electron pair of germylene can enter the  $\pi^*$  orbital of C2–C3 of furan. Accordingly, the addition reaction completed finally.

Germylene has electrophilicity, furan is an aromatic compound, so germylene can attack to C atoms in furan. The Mulliken charge of C2 and C3 in isolated furan is  $-0.296$  and  $-0.160$ , respectively. From the charge of two different C atoms, it is easier for germylene to attack C2 atom and form INT1. Therefore, the energy of INT1 is lower  $1.7$  kJ/mol than that of INT2.

### Reactions (3) and (4)

When germylene approach to oxygen atom of furan, it can form a stable complex  $\text{H}_2\text{Ge}$ –Furan. The process of formation is shown in Fig. 4. The combination of the unoccupied  $4p$  orbital of Ge atom of germylene with the  $sp^2$  orbital of O atom of furan gives a  $sp^2 \rightarrow p$  donor-acceptor bond, which formed a stable complex. We have done careful potential energy surface scan for the formation of complex  $\text{H}_2\text{Ge}$ –Furan. The results show that the formation of complex is a barrier-free exothermic reaction. Compared with the monomers of  $\text{H}_2\text{Ge}$  and furan, the relative energy of complex  $\text{H}_2\text{Ge}$ –Furan is  $-24.9$  kJ/mol. The furan in complex  $\text{H}_2\text{Ge}$ –Furan has aromaticity, so this complex can react with another germylene. The reactions of  $\text{H}_2\text{Ge}$  with complex  $\text{H}_2\text{Ge}$ –Furan are noted as (3) and (4).

The geometric parameters for the complex  $\text{H}_2\text{Ge}$ –Furan, intermediates (INT3, INT4), transition states (TS3, TS4), and product  $\text{P}_B$  appearing in reactions (3) and (4) are given in Fig. 5 and Table 3, the energies are listed in Table 2, and the potential energy surfaces for the reactions (3) and (4) are illustrated in Fig. 2. The unique imaginary frequency of the transition states TS3 and TS4 are  $-354.4$  and  $-350.1$   $\text{cm}^{-1}$ , respectively, and

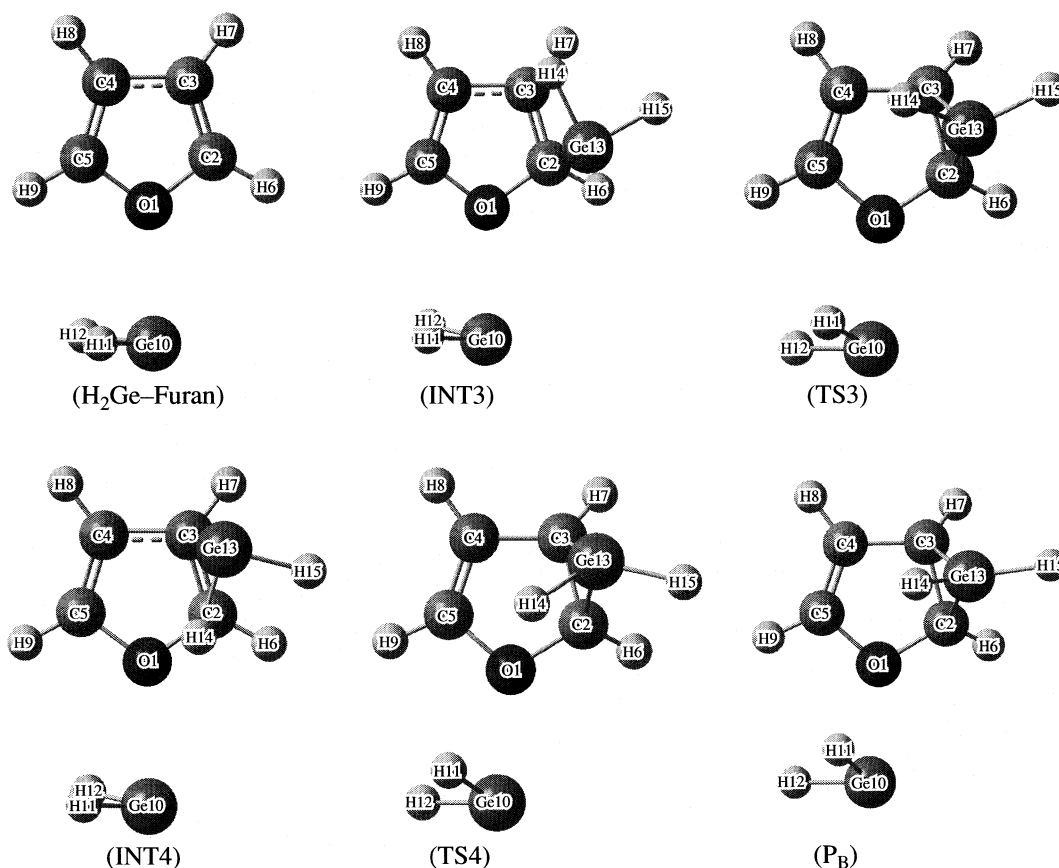


Fig. 5. The optimized structures and the atomic numbering for the species in addition reaction (3) and (4) at B3LYP/6-311+G\* level.



**Table 3.** Geometrical parameters of reactant ( $H_2Ge$ -Furan), intermediates (INT), transition states (TS), and products ( $P_B$ ) in addition reactions (3) and (4) at B3LYP/6-311+G\* level (bond length in nm, bond angle in degree ( $^\circ$ ), respectively)

Geometries	O1-Ge10	O1-C2	C2-C3	C3-C4	C2-Ge13	C3-Ge13	C2O1Ge10
$H_2Ge$ -Furan	0.2357	0.1377	0.1352	0.1439			124.4
INT3	0.2403	0.1386	0.1380	0.1433	0.2472	0.2752	125.4
TS3	0.2295	0.1417	0.1480	0.1473	0.2016	0.2123	121.8
INT4	0.2410	0.1365	0.1374	0.1449	0.2797	0.2551	125.4
TS4	0.2296	0.1442	0.1477	0.1475	0.2105	0.2044	121.9
$P_B$	0.2269	0.1447	0.1530	0.1488	0.1977	0.1992	119.5
	Ge13C2C3	Ge13C3C2	C5O1C2Ge10	O1C2C3Ge13	O1C2C3H6	O1C2C3H14	
$H_2Ge$ -Furan			0.0				
INT3	86.3	63.7	179.0	110.5	-156.3	103.0	
TS3	72.9	65.2	154.6	115.9	-135.5	91.4	
INT4	65.4	85.3	179.2	106.8	-174.8	87.9	
TS4	67.0	71.4	154.6	115.4	-131.7	86.0	
$P_B$	67.9	66.8	147.1	117.7	-128.2	91.2	

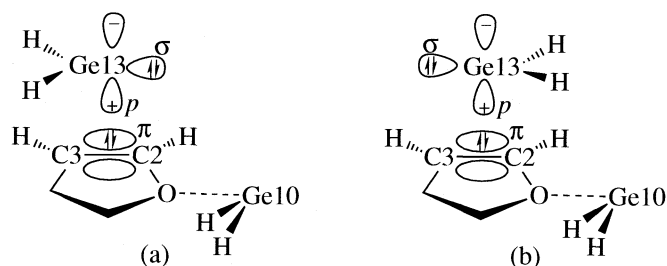
the transition states can therefore be affirmed as the real ones. According to the calculation of the IRC of TS3 and TS4, and further optimization for the primary IRC results, TS3 connects INT3 and  $P_B$ , TS4 connects INT4 and  $P_B$ , respectively.

According to Fig. 2, it can be directly seen that reaction (3) or (4) consists of two steps: the first one is a reaction of forming INT3 or INT4 from complex  $H_2Ge$ -Furan and  $H_2Ge$ , which is a barrier-free exothermic reaction of 48.4 or 46.4 kJ/mol; then, INT3 or INT4 isomerizes to product  $P_B$  with 52.3 or 53.3 kJ/mol.

Taking reaction (3) as an example, we explained addition reactions between  $H_2Ge$ -Furan and  $H_2Ge$  by using the frontier molecular orbital (shown in Fig. 5 and Fig. 6). The combination of the unoccupied  $4p$  orbital of Ge13 atom of germylene with the  $\pi$  orbital of C2-C3 of  $H_2Ge$ -Furan gives a  $\pi \rightarrow p$  donor-acceptor bond, forming a new three-membered ring comprised of Ge13C2C3 intermediate INT3 as germylene initially interacts with  $H_2Ge$ -Furan. We have done careful potential energy surface scan for the formation of INT3. The results show that the formation of INT3 is a barrier-free exothermic reaction. With the reaction going on, germylene will rotate clockwise in the plane of Ge13C2C3, and then the lone electron pair of germylene can enter the  $\pi^*$  orbital of C2-C3 of complex  $H_2Ge$ -Furan. Accordingly, the addition reaction completed finally. In the course of the addition reaction, the distance of C2-Ge (INT3: 0.2472 nm, T3: 0.2016 nm,  $P_B$ : 0.1977 nm) and C3-Ge (INT3: 0.2752 nm, TS3: 0.2123 nm,  $P_B$ : 0.1992 nm) gradually decrease, which finally transforms the INT3 into the  $P_B$  via the transition state TS3. At the same

time, the distance of C2-C3 (INT1: 0.1380 nm, TS1: 0.1480 nm,  $P_A$ : 0.1530 nm) gradually increases and the dihedral angles  $\angle OC2C3H6$  (INT1:  $-156.3^\circ$ , TS1:  $-135.5^\circ$ ,  $P_A$ :  $-128.2^\circ$ ) or  $\angle C5OC2Ge10$  (INT1:  $179.0^\circ$ , TS1:  $154.6^\circ$ ,  $P_A$ :  $147.1^\circ$ ) gradually decreases, which inform the furan lost its aromaticity.

Essentially, the four reactions above are equal, all of them are addition reaction between  $H_2Ge$  and double bond C=C. In reactions (1) and (2),  $H_2Ge$  react with the isolated Furan; in reactions (3) and (4),  $H_2Ge$  react with the complex  $H_2Ge$ -Furan. Compared with isolated furan, the charge of furan in the complex increased. For example, the sum of Mulliken charges on C2 and C3 in isolated furan is  $-0.456$ , in the complex, it is  $-0.499$ . Increase of charge on C2 and C3 is benefit for  $H_2Ge$  to react with C=C. Therefore, the relative energy of INT3 or INT4 is lower than that of INT1 or INT2 (see Fig. 2).

**Fig. 6.** MO symmetry-adaptation of  $H_2Ge$  and the complex  $H_2Ge$ -Furan.

## CONCLUSION

The mechanism of the addition reaction of germylene  $H_2Ge$  and furan has been investigated with B3LYP/6-311+G\* method, including geometry optimization and vibrational analysis for the involved stationary points on the potential energy surface. There are four reaction pathways (1) ~ (4) between  $H_2Ge$  and furan. All the reactions consist of two steps: the two reactants first form an intermediate (INT) through a barrier-free exothermic reaction; this intermediate then isomerizes to a product (P) via a transition state (TS). Reaction (1) and (2) are similar, which are reactions between  $H_2Ge$  and C=C of isolated furan. The barrier heights of the two reactions are 39.5, and 41.0 kJ/mol at the B3LYP/6-311+G\* level of theory, respectively. Reaction (3) and (4) are similar, which are reactions between  $H_2Ge$  and C=C of the complex  $H_2Ge$ -Furan. The barrier heights of the two reactions are 4.9, and 5.9 kJ/mol at the B3LYP/6-311+G\* level of theory, respectively.

## REFERENCES

1. A. C. Filippou, J. G. Winter, and G. Kohn, *J. Organomet. Chem.* **544**, 225 (1997).
2. A. C. Filippou, P. Portius, and J. G. Winter, *J. Organomet. Chem.* **628**, 11 (2001).
3. H. Ohgaki, and W. Ando, *J. Organomet. Chem.* **521**, 387 (1996).
4. U. Anandhi, and R. Paul, *Inorg. Chim. Acta* **359**, 3521 (2006).
5. B. Pampuch, W. Saak, and M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **691**, 3540 (2006).
6. S. Shoda, S. Iwata, and K. Yajima, *Tetrahedron* **53**, 15281 (1997).
7. T. Iwamoto, H. Masuda, and S. Ishida, *J. Organomet. Chem.* **689**, 1337 (2004).
8. K. Olaf, L. Peter, and H. Joachim, *Polyhedron* **20**, 2215 (2001).
9. B. Eric, M. Stephane, H. Nancy, and G. Heinz, *J. Organomet. Chem.* **691**, 5619 (2006).
10. C. Isobe, H. Cho, and J. E. Sewell, *Surf. Sci.* **295**, 117 (1993).
11. W. Du, L. A. Keeling, and C. M. Greenlief, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2281 (1994).
12. C. G. Newman, J. Dzarnoski, and M. A. Ring, *Int. J. Chem. Kinet.* **12**, 661 (1980).
13. W. A. Hermann, R. S. Grev, and H. F. Schdfer, *Angew. Chem.* **104**, 1489 (1992).
14. N. Victor, and I. Khurstalev, *J. Organomet. Chem.* **691**, 1056 (2006).
15. T. Shinobu, T. Hiromasa, K. Eunsang, M. Shigeki, and S. Kenkichi, *J. Organomet. Chem.* **691**, 595 (2006).
16. R. Becerra, S. E. Boganov, and M. P. Egorov, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 433 (1996).
17. B. Rosa, P. E. Mikhail, and I. V. Krylova, *Chem. Phys. Lett.* **351**, 47 (2000).
18. A. Ulan, D. K. Keith, and D. L. Warren, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 529 (2000).
19. A. Ulan, A. T. Neil, D. K. Keith, and D. L. Warren, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 291 (1999).
20. B. Rosa, and W. Robin, *J. Organomet. Chem.* **636**, 49 (2001).
21. Z. Y. Geng, Y. C. Wang, and H. Q. Wang, *Acta Phys. Chim. Sin.* **20**, 1417 (2004).
22. E. Broclawika, and A. B. Janiszewska, *J. Mole. Struc. (Theochem)* **531**, 241 (2000).
23. R. Fang, X. H. Zhang, and Z. Y. Geng, *J. Mole. Struc. (Theochem)* **761**, 53 (2006).
24. J. Satgi, *Pure Appl. Chem.* **56**, 137 (1984).
25. B. Riviere, and D. Monique, *J. Organomet. Chem.* **595**, 153 (2000).
26. N. Tokitoh, K. Kishikawa, and R. Okazaki, *Polyhedron* **21**, 563 (2002).
27. P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
28. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
29. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
30. M. J. Frisch et al., *Gaussian 98* (Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998).

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

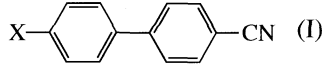
### ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В СИСТЕМЕ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ ЦИАНОБИФЕНИЛОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

© 2009 г. А. Н. Исаев, П. П. Шорыгин

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

E-mail: isaevln@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 04.02.2008 г.

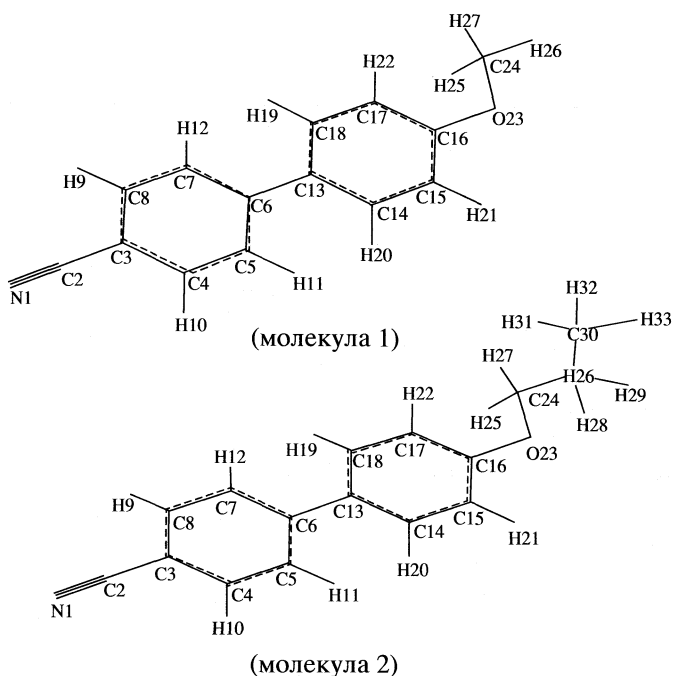
Методом V3LYP/6-31+G\*\* проведены квантово-химические расчеты ИК-спектров поглощения, геометрической и электронной структуры молекул цианобифенилов  (I)

для различных значений угла  $\alpha$  между плоскостями бензольных колец. Показано, что наиболее стабильной конформацией молекулы I ( $X = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$ ) должна быть *твист*-конформация с углом  $\alpha \approx 37$  град, в согласии с экспериментальными данными для газовой фазы. Установлено, что поворот бензольных колец относительно друг друга приводит к изменению относительной ориентации взаимодействующих  $\pi$ -орбиталей мостиковых атомов углерода колец и к перераспределению заряда на атомах молекулы и, в частности, на атомах терминальных групп X и CN. Получено совпадение рассчитанного периода колебаний заряда на алкильной и нитрильной группах с периодом наблюдаемого с изменением угла  $\alpha$  обратимого перехода заряда между сопряженными подсистемами (бензольное кольцо + заместитель), который составляет  $\sim 5\text{--}10$  фс. Рассчитана скорость переноса заряда между электронодонорной и электроноакцепторной группами, равная  $(3\text{--}6) \times 10^5$  м/с. Показано, что колебания зарядов на атомах углерода бензольных колец, на донорной и акцепторной группах не приводят к подобным колебаниям дипольного момента молекулы и колебаниям в ИК-спектре. Предположено, что с увеличением угла между плоскостями бензольных колец дипольный момент молекулы уменьшается, и при переходе к «перпендикулярной» конформации молекулы должно наблюдаться увеличение частоты колебаний валентной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  на  $\sim 5$   $\text{cm}^{-1}$  и снижение интенсивности ИК-полосы в  $\sim 2$  раза; удлинение алифатической цепи в группе X не приводит к заметным изменениям особенностей геометрической и электронной структуры молекулы.

Распределение электронной плотности в сложных молекулах органических соединений и его возможные эволюции в значительной степени определяют многие физические и химические свойства вещества. Их изучение составляет одну из ключевых проблем теоретической органической химии. При этом особый интерес представляют молекулы, в которых к системе сопряженных  $\pi$ -связей примыкают разнородные атомные группы – заместители, отклонения от аддитивности во влиянии которых обычно обозначают как проявления донорно-акцепторного взаимодействия заместителей. Сочетание подобных групп может определять существенное перераспределение электронной плотности на атомах с переносом значительного заряда с донорной на акцепторную группу [1–3]. Масштабы перераспределения зависят от природы донорной и акцепторной групп, от структуры мостика и условий сопряжения.

В рассматриваемых нами молекулах цианобифенилов мы имеем сопряженные системы, в которых электронодонорная группа X и акцептор-

ная (нитрильная) соединены через два бензольных кольца. Цианобифенилы представляют семейство термотропных жидких кристаллов и широко применяются в средствах отображения информации. Проведенные ранее исследования ИК-спектров *n-n*-октилокси-*n'*-цианобифенила при различных температурах однозначно свидетельствуют о существовании двух различных конформаций молекулы в кристаллической фазе [4]. Наблюдаемое в эксперименте смещение частот колебаний и изменение интенсивности полос в ИК-спектрах *n-n*-октилокси-*n'*-цианобифенила с изменением температуры характерно для многих соединений с системой сопряженных связей, в которых имеет место поворотная изомерия. Действительно, молекулы цианобифенилов могут существовать в нескольких поворотно-изомерных формах (конформерах), которые различаются значением угла между плоскостями двух бензольных колец. Известно, что у кристаллического бифенила бензольные кольца лежат в одной плоскости (симметрия  $D_{2h}$ ), тогда как в жидком или газообразном состоянии вещества молекулы имеют симметрию



**Рис. 1.** Нумерация атомов в молекулах 1 и 2 цианобифенилов, принятая в расчетах V3LYP/6-31+G\*\* при описании геометрических параметров.

$C_2$ , и угол между плоскостями бензольных колец близок к 45 град [5].

Легкость конформационного перехода молекул цианобифенила и его производных делает их исключительно удобным объектом исследования внутримолекулярного взаимодействия хромофорных групп в сопряженной системе. В данной работе сфокусировано внимание на роли структуры мостика в проявлениях и механизме сопряжения, которое определяет особенности электронной структуры и спектральных характеристик молекулы. С целью анализа взаимодействия терминальных групп-заместителей в системе донор–мостик–акцептор проведены квантово-химические расчеты параметров мо-

лекул цианобифенилов X-c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#N

для различных значений угла  $\alpha$  между плоскостями бензольных колец. Результаты расчетов позволяют сделать ряд интересных выводов, в частности о возможностях переноса заряда между хромофорными группами в подобных системах сопряженных связей (или, правильнее, о специфике распределения зарядов в цепи сопряженных фрагментов), а также об обоснованности вариантов описания механизмов подобного переноса.

### ВЛИЯНИЕ УГЛА МЕЖДУ ПЛОСКОСТЯМИ БЕНЗОЛЬНЫХ КОЛЕЦ НА ИК-СПЕКТР МОЛЕКУЛЫ

В настоящей работе проведено квантово-химическое исследование структуры молекул 4-метокси-4'-цианобифенила (1) и 4-пропилокси-4'-цианобифенила (2). Расчеты проведены на уровне post-SCF в расширенном базисе 6-31+G\*\* с учетом электронной корреляции методом V3LYP теории функционала плотности. Рассчитаны параметры колебательных спектров, геометрической и электронной структуры молекул при различных углах ( $\alpha$ ) поворота бензольных колец относительно друг друга.

По данным V3LYP/6-31+G\*\*-расчетов молекулы 1 с расположением группы  $-O-CH_3$  в *транс*-конформации (рис. 1), проведенных с варьированием угла  $\alpha$  с шагом 5 град, в газовой фазе наиболее стабилен *твист*-конформер, в котором угол  $\alpha \sim 37$  град, что согласуется с данными [3]. Согласно расчетам *твист*-конформер стабильнее плоской структуры ( $\alpha = 0^\circ$ ) на  $\sim 1.8$  ккал/моль и на 2.5 ккал/моль стабильнее структуры, в которой плоскости бензольных колец перпендикулярны ( $\alpha = 90^\circ$ ). Из табл. 1, в которой приведены расчетные геометрические параметры для этих структур, видно, что изменение длин валентных связей и валентных углов с изменением угла  $\alpha$  очень мало. При

**Таблица 1.** Геометрия молекул 1 и 2 при различных углах поворота бензольных колец ( $\alpha$ , град)

$\alpha$	Длина валентной связи, Å											$\angle COC$ , град
	$C \equiv N$	C2–C3	C3–C4	C4–C5	C5–C6	C6–C13	C13–C14	C14–C15	C15–C16	C16–O23	O23–C24	
молекула 1												
0	1.165	1.432	1.405	1.390	1.411	1.489	1.413	1.387	1.403	1.362	1.423	118.7
37	1.164	1.434	1.406	1.391	1.408	1.482	1.410	1.388	1.404	1.364	1.424	118.7
90	1.164	1.435	1.405	1.393	1.405	1.495	1.406	1.391	1.403	1.366	1.423	118.6
молекула 2												
0	1.165	1.433	1.405	1.390	1.411	1.489	1.413	1.387	1.404	1.361	1.432	119.2
37	1.165	1.434	1.406	1.391	1.408	1.482	1.410	1.388	1.405	1.363	1.431	119.2
90	1.164	1.435	1.405	1.393	1.405	1.495	1.406	1.390	1.404	1.365	1.430	119.2

**Таблица 2.** Частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интенсивности ( $A$ ,  $\text{км/моль}$ ) полос колебаний молекулы 1 для различных значений угла  $\alpha$  по данным расчета B3LYP/6-31+G\*\*

Величина	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
$\nu(-\text{C}\equiv\text{N})$	2328.6	2328.9	2329.5	2330.5	2331.8	2333.0	2333.4
$A$	110.0	107.1	99.7	89.4	77.2	66.4	61.4
$\nu_s(\text{C}-\text{O})$	1068.0	1068.1	1068.2	1068.6	1069.6	1070.2	1070.2
$A$	63.1	60.3	55.0	50.5	48.0	45.3	45.2
$\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$	1293.7	1295.5	1292.2	1289.1	1287.3	1286.5	1286.1
$A$	188.4	274.8	296.3	300.6	299.2	296.7	295.3
$\nu(\angle\text{COC})$	529.4	529.1	528.2	527.8	528.0	527.7	527.6
$A$	17.8	16.6	14.1	11.4	8.8	7.1	6.2
$\nu(\angle\text{CC}-\text{H})_{\text{Ph}}$	1444.0	1442.3	1440.0	1437.5	1435.1	1434.8	1434.2
$A$	6.6	3.3	6.4	5.9	5.5	5.5	5.7
$\nu(\text{C}-\text{C}, \angle\text{CC}-\text{H})_{\text{Ph}}$	1590.5	1589.1	1588.0	1587.9	1588.6	1590.7	1591.4
$A$	1.7	1.7	1.75	1.6	1.0	0.5	0.1
$\nu_s(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$	3201.6	3198.3	3192.9	3189.3	3187.9	3187.6	3187.7
$A$	19.8	18.2	11.0	5.9	7.0	8.1	8.1
$\nu_{as}(\text{C}-\text{H})_{\text{Ph}}$	3202.7	3199.1	3193.3	3189.5	3188.5	3188.5	3188.8
$A$	2.3	3.1	8.3	12.0	9.1	7.3	7.3
$\nu_{as}(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_3}$	3021.4	3021.0	3020.3	3019.4	3018.0	3018.4	3017.9
$A$	71.2	70.7	69.5	67.6	65.1	63.0	62.3
$\nu(\angle\text{OCH})_{\text{CH}_3}$	1209.3	1207.6	1206.5	1205.0	1204.1	1204.6	1204.7
$A$	14.5	30.6	48.9	27.3	3.6	0.6	0.1
$\nu_{as}(\delta_{\text{CH}_3})$	1480.7	1480.2	1480.5	1480.9	1480.8	1480.5	1479.6
$A$	15.2	15.4	14.2	12.6	11.9	11.2	9.7

увеличении  $\alpha$  должна наблюдаться тенденция некоторого увеличения длин валентных связей C2–C3, C4–C5, C6–C13, C14–C15 и C16–O23 (см. рис. 1), тогда как связи C5–C6 и C13–C14 укорачиваются.

Сходные особенности геометрии получены в расчетах молекулы 2 (см. рис. 1); при увеличении угла  $\alpha$  отмеченные выше тенденции в изменении геометрических параметров сохраняются (табл. 1). Минимуму полной энергии молекулы также отвечает твист-конформация с углом  $\alpha = 37^\circ$ ; твист-конформация на 1.8 ккал/моль стабильнее плоской структуры, которая в свою очередь на 0.8 ккал/моль стабильнее структуры с перпендикулярными кольцами.

В табл. 2 приведены расчетные частоты (без масштабирования) и интенсивности ИК-полос молекулы 1 для различных углов  $\alpha$ . При интерпретации частот колебаний результаты квантово-химических расчетов были сопоставлены с экспериментальными данными [4, 6]. Анализ данных показывает, что с увеличением  $\alpha$  от 0 до 90 град частота колебаний группы  $\text{C}\equiv\text{N}$  должна увеличиваться от 2328 до 2333  $\text{см}^{-1}$ , а интенсивность полосы поглощения почти вдвое уменьшаться. Расчет-

ные частоты валентных колебаний связей C–H бензольных колец и группы  $\text{CH}_3$  с увеличением  $\alpha$  уменьшаются. Однако интенсивность полос плоских и неплоских C–H-колебаний бензольных колец очень мала. То же самое относится и к интенсивности полосы валентных C–C-колебаний бензольных колец, частота которых найдена минимальной при  $\alpha = 45^\circ$ . Из табл. 2 также видно, что частоты валентных и угловых колебаний фрагмента COC с изменением угла  $\alpha$  меняются не очень сильно, повышаясь на 2  $\text{см}^{-1}$  в случае симметричного валентного колебания  $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ , и в то же время понижаясь на 10  $\text{см}^{-1}$  в случае антисимметричного колебания  $\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$ . Однако интенсивность полос и тех, и других колебаний при этом заметно меняется, возрастая в случае колебаний  $\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$  и уменьшаясь в случае колебаний  $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ .

Для углового  $\nu(\angle\text{COC})$  колебания и внутренних деформационных колебаний метильной группы (1480.7  $\text{см}^{-1}$ ) интенсивности полос поглощения с увеличением угла между плоскостями бензольных колец понижаются, хотя частоты колебаний практически не меняются. Изменение интенсивности полосы внешних деформационных колебаний метильной группы (1209.3  $\text{см}^{-1}$ ) носит непо-

**Таблица 3.** Заряды на атомах и группах в молекулах 1 и 2 в различных конформациях (расчет B3LYP/6-31+G\*\*)

$\alpha$	Заряды на атомах и группах, ед. электрона														
	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C13	C14	C15	C16	C17	C18	CH <sub>3</sub>	CN
молекула 1															
0	-0.33	0.81	-0.34	-0.11	0.0	-0.19	-0.13	0.55	-0.15	-0.11	0.01	-0.19	-0.19	0.28	-0.88
37		-0.09	-0.24	-0.07	0.10	-0.07	-0.24	0.10	-0.07	-0.24	-0.09	-0.24	-0.07		
90	-0.19	0.51	-0.52	-0.01	0.85	-0.29	-0.18	0.01	-0.12	-0.42	-0.13	-0.19	-0.17	0.30	-0.73
90	-0.20	0.48	-0.20	-0.14	-0.27	-0.14	-0.20	0.94	-0.45	-0.15	-0.15	0.17	-0.16	0.28	-0.73
молекула 2															
0	-0.35	0.82	-0.23	-0.29	0.41	-0.25	-0.12	0.18	-0.07	-0.13	0.11	-0.21	-0.15	-0.02	-0.89
37	-0.12	0.77	-0.49	-0.06	0.61	-0.26	-0.12	-0.19	-0.11	-0.52	-0.14	0.37	-0.17	-0.14	-0.66
90	-0.16	0.46	-0.18	-0.16	-0.30	-0.16	-0.18	0.91	-0.41	-0.21	-0.17	0.31	-0.15	-0.15	-0.70

Примечание. Для молекулы 1 при  $\alpha = 0$  в нижней строке приведены заряды на атомах углерода в плоской конформации молекулы бифенила.

нотонный характер (табл. 2). Максимум интенсивности отмечается при  $\alpha = 30$  град; при дальнейшем увеличении  $\alpha$  происходит быстрое снижение интенсивности практически до нуля при  $\alpha = 90^\circ$ . При переходе от плоской к “перпендикулярной” конформации молекулы можно отметить уменьшение частот валентных колебаний C–H связей бензольных колец и метильной группы, а также внешних деформационных колебаний метильной группы на  $\sim 4\text{--}5\text{ см}^{-1}$ . Для наиболее стабильной твист-конформации расчеты предсказывают наименьшую частоту валентных колебаний C–C фенильных колец и максимум интенсивности полос валентных  $\nu_{\text{as}}(\text{C–O})$ -колебаний (к которым примешиваются C–C- и C–H-колебания) и внешних деформационных колебаний метильной группы.

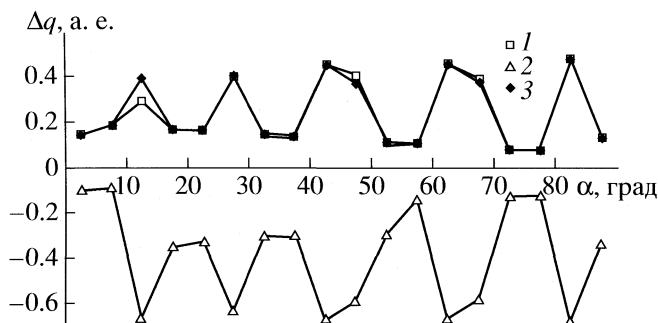
Сравнение расчетных колебательных частот и интенсивностей полос для молекул 1 и 2 показывает, что удлинение алифатической цепи в большинстве случаев очень слабо влияет на колебательные частоты ядра молекулы, а также на характер их изменения при вращении колец. Сходная картина наблюдается и для интенсивностей полос. По этой причине расчетные данные по колебательному спектру для молекулы 2 в статье не приводятся. Наблюдаемые изменения в частотах, по сравнению с молекулой 1, относятся к алифатическому фрагменту. Здесь можно отметить уменьшение на  $5\text{ см}^{-1}$  частоты симметричного валентного колебания  $\nu_{\text{s}}(\text{C–O})$  и увеличение на те же  $5\text{ см}^{-1}$  частоты углового колебания  $\nu(\angle\text{COC})$ . Частота валентных колебаний C–H метильной группы в плоской конформации молекулы 2 увеличивается на  $15\text{ см}^{-1}$  по сравнению с молекулой 1 и практически не меняется при увеличении угла  $\alpha$ . Изменения касаются также внутренних и внешних деформационных колебаний метильной группы и, естественно, появления частот колебаний с участием групп  $\text{CN}_2$ , нормальные моды которых в

молекуле 2 включают движения всех атомов водорода алифатической цепи (делокализованы по фрагменту  $\text{C}_3\text{H}_7$ ). Для этих колебаний отмечается заметный частотный сдвиг [относительно  $\nu(\text{CH}_3)$ ] и заметно меньшая интенсивность полос; однако частота и интенсивность полос в этом случае не зависят от угла между бензольными кольцами.

### ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИИ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛ ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

Как показали исследования систем донор–цепь–акцептор, их фотофизические свойства определяются процессом внутримолекулярного переноса заряда. В экспериментальных и теоретических работах последних лет по изучению ароматических систем исследовался процесс переноса заряда при электронном возбуждении молекулы (см. например, [7, 8]). Проведенные нами расчеты показывают, что в основном состоянии молекулы этот процесс может быть инициирован изменением конформации сопряженной системы. В рассмотренных нами молекулах 1 и 2 величина перенесенного на нитрильную группу заряда определяется условиями сопряжения, которые различны при различных углах между плоскостями бензольных колец. Варьируя угол  $\alpha$ , можно проанализировать структурную роль мостика во взаимодействии хромофорных групп.

В табл. 3 приведены расчетные величины эффективных зарядов (по Малликену) на атомах молекул 1 и 2 для плоской, *твист*- и перпендикулярной конформаций. Анализ данных табл. 3 показывает, что зарядовое распределение в плоском и *твист*-конформерах заметно различается. Наибольшие отличия в зарядах наблюдаются для атомов углерода, связывающих бензольные кольца (см. рис. 1). Заряд на нитрильной группе в



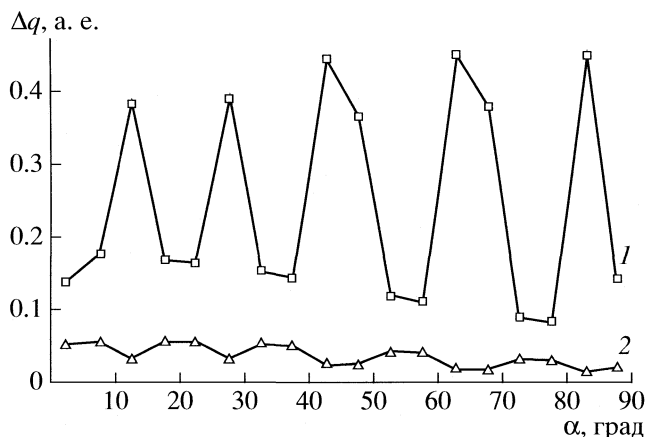
**Рис. 2.** Изменение величин зарядов на соседних атомах углерода C2 (1) и C3 (2), а также на нитрильной группе (3) молекулы 4-метокси-4'-цианобифенила относительно зарядов в плоской конформации молекулы при увеличении угла  $\alpha$  от 0 до 90 град.

плоском конформере по данным расчетов приближается к  $-0.9$  заряда электрона, в *твист*-конформере он немного меньше ( $-0.7$ ); заряд на метильной группе для обоих конформеров молекулы 1 составляет  $\sim +0.3$ , тогда как в молекуле 2 группа  $\text{CH}_3$  практически электронейтральна.

По данным расчетов величины зарядов на атомах углерода бензольных колец оказываются очень “чувствительными” к углу поворота. При изменении угла  $\alpha$  наблюдаются колебания величин зарядов, которые отражают перераспределение заряда в системе сопряженных связей при изменении условий сопряжения. Рисунок 2 демонстрирует изменение величин зарядов на соседних атомах углерода C2 и C3 в молекуле 1 с увеличением  $\alpha$ . Видно, что изменение зарядов зеркально симметрично: когда заряд на атоме C2 увеличивается, на атоме C3 он уменьшается, и наоборот, т.е. величины зарядов колеблются в противофазе. Видно также, что изменение заряда на нитрильной группе при увеличении  $\alpha$  определяется колебанием величины заряда на атоме C2. Отметим неожиданно большую амплитуду колебаний, которая составляет  $\sim 0.4\text{--}0.6$  заряда электрона для атомов C2 и C3 соответственно.

Не менее интересным представляется сопоставление поведения зарядов на нитрильной и метоксильной группах при повороте бензольных колец (рис. 3). Здесь наблюдается сходная картина колебаний величин эффективных зарядов, однако амплитуда колебаний на метоксильной группе  $\text{OCH}_3$  намного меньше, чем на нитрильной. Любопытно также, что с увеличением  $\alpha$  амплитуда колебаний заряда на нитрильной группе растет, а на метоксильной уменьшается.

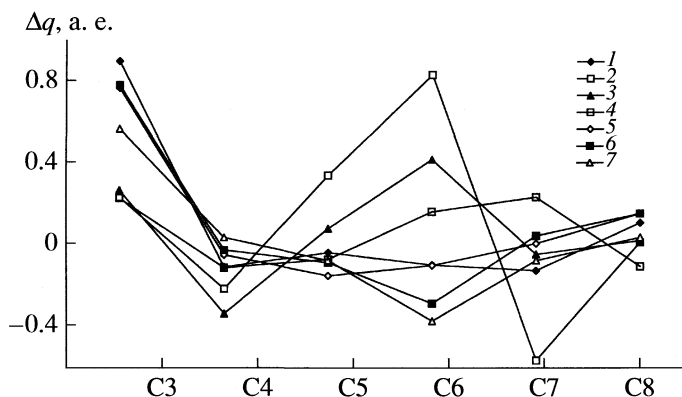
Рисунок 4 позволяет проследить динамику изменения зарядов на всех атомах углерода бензольного кольца, примыкающего к нитрильной группе в молекуле 1. На рисунке приведены заряды относительно соответствующих значений в молекуле бифенила без заместителей на концах.



**Рис. 3.** Поведение зарядов на нитрильной (1) и метоксильной (2) группах молекулы 4-метокси-4'-цианобифенила при вращении бензольных колец относительно связи C–C (изменение зарядов дано относительно их значений в плоской конформации молекулы).

Таким образом, эти данные описывают влияние нитрильной и метоксильной групп, а также конформации молекулы 1 на зарядовое распределение, которое дано для поворота бензольных колец с шагом 15 град. На рис. 4 хорошо видно, что в плоской конформации молекулы 1 заметное изменение заряда по сравнению с молекулой бифенила наблюдается только на атоме углерода C3, образующем валентную связь с группой CN. Однако поворот бензольных колец уже на 15 град приводит к принципиальному изменению в распределении зарядов. Для  $\alpha = 15^\circ$  мы видим дефицит электронного заряда на атоме C6 мостика между бензольными кольцами, тогда как на соседнем атоме C7 отрицательный заряд заметно увеличивается. Таким образом, мы наблюдаем два отчетливых максимума на атомах C3 и C6 (дефицит электронного заряда) и два минимума на соседних атомах C4 и C7.

При дальнейшем увеличении угла  $\alpha$  положительный эффективный заряд на атоме C6 постепенно уменьшается, а затем становится отрицательным, и максимум на C6 превращается в минимум. Из рис. 4 видно также, что при  $\alpha = 45^\circ$  максимум переходит на соседний атом C7, на котором раньше был минимум. Подобные осцилляции величин зарядов на атомах определяют движение волны “электронной плотности” внутри бензольного кольца. Отметим, что с увеличением угла  $\alpha$  заряды на атомах C3, C4, C7 и C8 изменяются синфазно, тогда как на атомах C5 и C6 наблюдается изменение зарядов в противофазе по отношению к первым четырем атомам. Изменение заряда на атоме C8 при повороте бензольных колец незначительно, поэтому можно полагать, что на этом атоме находится узел волны. Сходная картина изменения зарядов наблюдается также

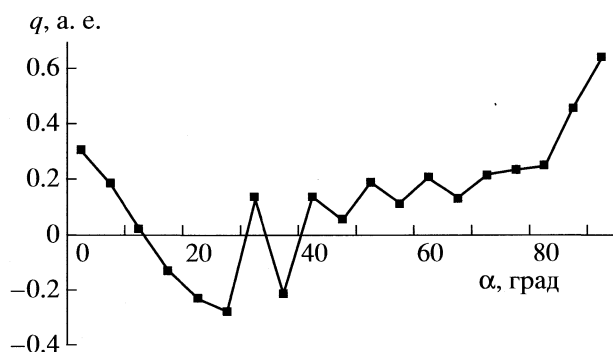


**Рис. 4.** Изменение зарядов на атомах углерода бензольного кольца, примыкающего к нитрильной группе, в молекуле 4-метокси-4'-цианобифенила при  $\alpha = 0$  (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5), 75 (6) и 90 град (7) (показано изменение зарядов относительно соответствующих значений в молекуле бифенила).

для атомов углерода второго бензольного кольца, которое примыкает к метоксильной группе (эти данные не приведены, чтобы не перегружать рисунок деталями).

Интересно, что колебания зарядов на атомах углерода бензольных колец, на донорной и акцепторной группах не приводят к колебаниям дипольного момента молекулы и соответствующим изменениям в ИК-спектре. С увеличением угла между плоскостями бензольных колец дипольный момент молекулы уменьшается, и наблюдается монотонное изменение колебательных частот и интенсивностей полос (табл. 2). Так, из табл. 2 видно, что частота группы CN монотонно увеличивается, а интенсивность полосы уменьшается с увеличением угла  $\alpha$ .

Данные табл. 3 позволяют проанализировать изменение в зарядовом распределении при переходе от плоской конформации молекулы 1 к конформации с перпендикулярным положением колец. Видно, что значительное изменение величин зарядов ( $\sim 0.3$ – $0.4$  заряда электрона) имеет место



**Рис. 5.** Перенос заряда между взаимодействующими подсистемами в молекуле 4-метокси-4'-цианобифенила при вращении бензольных колец.

для атомов C3, C6 первого бензольного кольца и атомов C13, C14 и C17 второго кольца, смежного с группой OCH<sub>3</sub>. При изменении конформации молекулы на атомы углерода первого бензольного кольца переходит  $\sim 0.5$  заряда электрона, тогда как атомы углерода второго кольца 0.28 электронного заряда теряют. Согласно расчетным данным, изменение угла  $\alpha$  между плоскостями бензольных колец очень слабо влияет на заряды на атомах водорода. Если молекулу условно разделить на две взаимодействующие подсистемы, включающие бензольное кольцо и заместитель (группы CN и OCH<sub>3</sub>), то можно сделать вывод о переносе 0.34 заряда электрона между подсистемами при переходе молекулы от плоской к “перпендикулярной” конформации.

Вращение бензольных колец приводит к обратимому переносу заряда между подсистемами. Сначала электронный заряд переходит с первой подсистемы (бензольное кольцо + нитрильная группа) на вторую подсистему (бензольное кольцо + метоксильная группа). Затем, начиная с угла  $\alpha = 25$  град, наблюдается тенденция обратного переноса заряда на первую подсистему, характеризующегося колебаниями величины заряда на подсистемах (рис. 5). Из рис. 5 видно, что в диапазоне углов  $\alpha$  от 25 до 65 град происходят осцилляции электронного заряда, при которых заряд переходит с первой подсистемы на вторую и обратно, и т.д. Всего отмечается четыре колебания, каждому из которых отвечает изменение угла  $\alpha$  на 10 град. Особенность этого колебательного процесса в том, что величина электронного заряда, который переходит со второй подсистемы на первую, каждый раз больше величины заряда, переносимого в обратном направлении. По этой причине дефицит электронного заряда на второй подсистеме постепенно увеличивается, и сам процесс может быть описан как перенос заряда “электрон-



ной волной”, распространяющейся в направлении от группы  $\text{OCH}_3$  к терминальной нитрильной группе.

Из сравнения рис. 3 и 5 видно также, что период колебаний заряда на группах  $\text{CN}$  и  $\text{OCH}_3$  должен совпадать с периодом обратимого перехода заряда между подсистемами. В обоих случаях этот период определяется изменением угла  $\alpha$  на 10 град. Время поворота бензольных колец может быть определено из простых расчетов с учетом известных экспериментальных данных по частотам вращения. Известно, что в подобных системах частота вращения “достаточно тяжелых” бензольных колец характеризуется волновым числом  $\sim 100\text{--}200\text{ см}^{-1}$  [9]. Поэтому время поворота бензольных колец на угол 10 град должно составлять  $(5\text{--}10) \times 10^{-15}$  с ( $5\text{--}10$  фс). Поскольку за это время электронная волна проходит расстояние между хромофорными группами ( $\sim 14\text{ \AA}$ ) туда и обратно, ее скорость можно определить равной  $(3\text{--}6) \times 10^5$  м/с.

Проведенный анализ зарядового распределения и сделанные оценки относятся к молекуле 4-метокси-4'-цианобифенила. Однако, как показывают расчеты, удлинение алифатической цепи на конце молекулы цианобифенила при замене группы  $\text{OCH}_3$  группой  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  (4-пропилокси-4'-

цианобифенил) не влияет заметным образом на электронную структуру молекулы и динамику процесса переноса заряда между подсистемами при вращении бензольных колец.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirata Y., Okada T., Nomoto T. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 278. P. 133.
2. Jödicke C.J., Lüthi H.P. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 252.
3. Sobolewski A.L., Domcke W. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 250. P. 428.
4. Чумаевский Н.А., Сырбу С.А., Родникова М.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1654. [Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. P. 1453].
5. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
6. Чумаевский Н.А., Кучерена Н.С., Исаев А.Н. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. № 1. С. 68.
7. Gomez I., Mercier J., Reguero M. // J. Phys. Chem A. 2006. V. 110. P. 11455.
8. Chakraborty A., Kar S., Nath D.N., Guchhait N. // Ibid. 2006. V. 110. P. 12089.
9. Эткинс П. Кванты. М.: Мир, 1977. 495 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY  
ON THE IONIZATION POTENTIALS AND ELECTRON AFFINITIES  
OF CYTOSINE–FORMAMIDE COMPLEXES

© 2009 Chun-fang Su\*, Yan-min Li\*\*, Zheng-yu Zhou\*,  
Xiang-xiang Wang\*, and Ke-sheng Ma\*

\* Department of Chemistry, Qufu Normal University, Shandong, Qufu, People's Republic of China and State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Shandong, People's Republic of China

\*\* Department of Culture Foundational Education, Shandong Business Institute, Shandong, People's Republic of China

E-mail: Zhengyu@mail.qfnu.mail.edu.cn

Received March 29, 2008

**Abstract** – Accurate adiabatic and vertical ionization potentials (IPs) and valence electron affinity (EA) of cytosine and cytosine–formamide complexes have been determined using density functional theory B3LYP. Comparison has been made with the data from a recently published study, as well as earlier studies on cytosine. For cytosine–formamide complexes it is found that the hydrogen bond interactions between cytosine and formamide play a more important role in the process of electron attachment than in the process of electron detachment. Meanwhile, the hydrogen bond interactions facilitate the adiabatic electron detachment and attachment but have different effects on the vertical electron detachment and attachment with different positions of formamide.

INTRODUCTION

Nucleic acid bases attract the interest of scientists from a wide diversity of fields, chiefly in the biological sciences, due to the central role of nucleic acids in the cell life cycle and the underlying mechanisms of their reactions [1]. Cytosine is not only a pyrimidine base and a constituent of nucleotides but also one of important components of DNA which is the origin of life. If cytosine is replaced by another type of base, it may lead to the introduction of a wrong genetic code. Cytosine and the other four nucleobases (guanine, adenine, thymine and uracil) are bases of the gene sequence in DNA and RNA. As we know, being a carrier of the genetic information, DNA occupies a central and critical role in the development and functioning of living organisms. However, it is notable that all the functions of DNA depend on the interactions with protein. The interactions of DNA and protein are involved in signaling and site recognition in the biological processes. Another aspect of protein–DNA interactions, not less perplexing than the high specificity recognition, is the rapidity with which the DNA target sequence is recognized [2]. It is therefore of important biochemical signification to investigate the interactions between DNA and proteins. Hydrogen bonds are among the most specific interactions occurring in various forms of molecular recognition processes [3].

Most interactions between DNA and proteins virtually involve the formation of hydrogen bonds, which mostly determine the equilibrium conformations in biological macromolecules and the functions of various

biological complexes. As we know, proteins are polymers of amino acids which react with each other to form a peptide linkage bond (symbolized as R–CONH–R'). As the amide peptide bond is the basic linkage in polypeptide chains and proteins, we can design a simple model of peptide for biological system investigations by substituting H atoms for R (R') groups and reserving the functional groups (–CONH–) synchronously [4]. As a result, formamide, one of the simplest molecules usually chosen as simple model to study the biological systems exhibiting the peptide type of bonding complex and hydrogen bond interactions [5] has been selected along with cytosine to systematically investigate these hydrogen-bonding interactions. As a matter of fact, numerous experimental and theoretical studies have been reported that formamide complexes such as formamide–water and formamide–methanol can serve as model systems of protein–water and protein–solvent interactions [6–9]. For the signality of this model, formamide has been investigated diffusely [10–16].

As an assessment of the electron denoting and accepting ability, the ionization potentials (IP) and electron affinities (EA) of nucleotides have been the focus of experimental and theoretical research for several decades. Electron affinities of nucleobases correlate with their reduction as a key part of other more complex processes involved in DNA damage and repair [17]. Therefore, part of the literature is devoted to the study of several kinds of anions and radicals of nucleic acid bases. Photoelectron spectroscopy and other techniques [18] have been applied to the determination of electron affinities and ionization potentials of small molecules

**Table 1.** Calculated IPs and EAs (in eV) of cytosine employing B3LYP method with different basis sets

Value	TZVP [35]	DZP++ [17]	6-311G (2df,p) [25]	6-311+G (2df,p) [26]	6-311++G (d,p)	6-311G (d,p)
AIP			8.42	8.57	8.62	8.45
VIP					9.11	8.58
AEA	-0.12	0.03 (-0.09)*	-0.60	-0.06	-0.11	-0.55
VEA				-0.49	-0.20	-1.03

\* Values with None-ZPVE.

and anionic species. The IP of DNA bases is a key factor in the oxidative damage of the double helix induced by various types of radiation and oxidizing agents [19] and the excess electrons appearance in the cell environment due to secondary reactions which follow the interaction of the high-frequency radiation as the cell may cause damage to the cell material [20]. Due to its practical applications the calculation of EA and IP has become a fundamental task of quantum chemistry. Lu [21] calculated the IPs and EAs of  $\alpha$ -alanine, using various methods to evaluate its chemical reactivity related to electron detachment or attachment in the gaseous phase.

In this work, geometric changes in the anion with respect to the neutral are predicted. As for these fully optimized structures, the ionization potentials and electron affinities of cytosine and cytosine-formamide complexes have been determined using density functional theory B3LYP. Additionally, analysis of hydrogen bond interactions between cytosine and formamide is also explored as a mean of explaining the effects of electron detachment and attachment with the hope of shedding some light on the understanding of interactions between DNA and proteins.

## CALCULATION METHODS

All of the calculations presented here are based on optimizations with density functional theory B3LYP in conjunction with a series of different basis sets. The geometries of cytosine monomers and all cytosine-formamide complexes have fully been optimized at the B3LYP/6-311++G (d, p) level of theory and the cationic and anionic states of cytosine have then been optimized employing B3LYP method with 6-311++G (d, p) and 6-311G (d, p) basis sets, respectively. As for the complexes, the charged states have then been optimized at B3LYP/6-311G (d, p) basis level and at the equilibrium geometry of B3LYP/6-311++G (d, p) basis level. Frequency calculations have as well been performed to ensure that the systems represent true minima on the potential energy surface and to provide corrections for the zero-point vibrational effects.

In both cases [22], the neutral and charged states correspond to the optimized geometries and consequently the calculated IP and EA refer to the adiabatic ionization potential (AIP) and adiabatic electron affinity (AEA). Adiabatic ionization potential (AIP) is the

energy difference between the optimized cationic state and the optimized neutral state. Adiabatic electron affinity (AEA) is the energy difference between the optimized neutral state and the optimized anionic state. Similarly, the vertical ionization potential (VIP) corresponds to the energy difference between the cationic state in the geometry of the neutral state and the optimized neutral state, whereas the vertical electron affinity (VEA) refers to the energy difference between the optimized neutral state and the anionic state in the geometry of the neutral state. The calculation formulas have been defined according to the energy differences as follows:

$$\text{AIP} = E^+(\text{opt}) - E^0(\text{opt}),$$

$$\text{VIP} = E^+(\text{Geo} = 0) - E^0(\text{opt}),$$

$$\text{AEA} = E^0(\text{opt}) - E^-(\text{opt}),$$

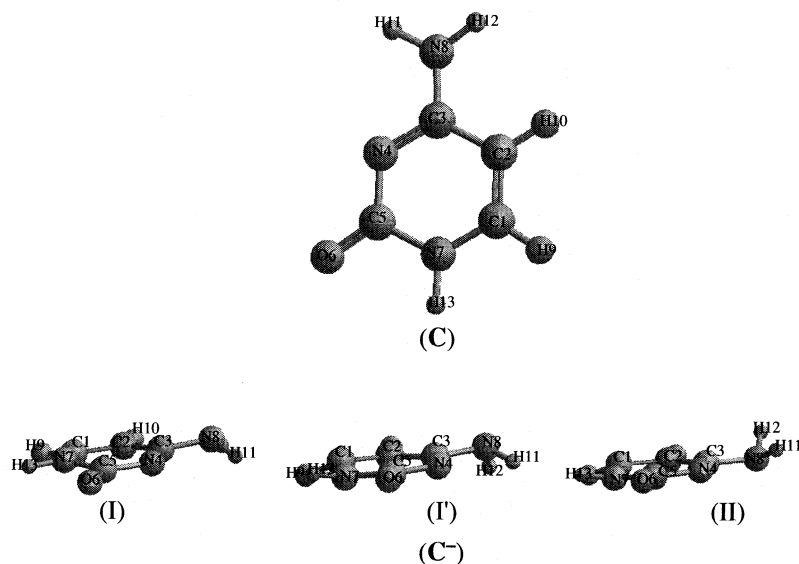
$$\text{VEA} = E^0(\text{opt}) - E^-(\text{Geo} = 0),$$

where  $E^0(\text{opt})$  refers to the energy of optimized neutral (0) species,  $E^+(\text{Geo} = 0)$  refers to the energy of cation in the optimized neutral geometry, and  $E^-(\text{Geo} = 0)$  refers to the energy of anion in the optimized neutral geometry. All of the computations have been carried out using the Gaussian 98 program package.

## RESULTS AND DISCUSSION

*Cytosine monomers.* There have been a series of reports both experimental and theoretical [23, 24], concerning the electron affinities and ionization potentials of cytosine. We herein present results in Table 1 from theoretical (DFT) studies on cytosine with different basis sets. Our results are also listed in Table 1. Geometries for the neutral and anionic systems of cytosine optimized respectively at B3LYP/6-311++G (d, p) and B3LYP/6-311G (d, p) basis levels are displayed in Fig. 1 showing that the neutral cytosine is a planar molecule. Our optimizations are in good agreement with others found in the literatures. Table 2 shows the selected geometrical parameters and charge distributions for charged states of cytosine calculated at B3LYP/6-311++G (d, p) and B3LYP/6-311G (d, p) basis levels, respectively.

In Table 1, we have listed the computed IPs and EAs of the optimized cation and anion of cytosine. The adiabatic ionization potentials computed at the B3LYP/6-311G



**Fig. 1.** The optimized structures of cytosine monomers at B3LYP/6-311++G(*d, p*) basis level and their charged states at B3LYP/6-311G(*d, p*)(I), B3LYP/6-311G(2*df, p*)(I') and B3LYP/6-311++G(*d, p*)(II) basis levels, respectively.

(2*df, p*) and B3LYP/6-311+G(2*df, p*) levels on the B3LYP/6-31G(*d, p*) optimized structures, which were determined by Wetmore and coworkers, are 8.42 eV [25] and 8.57 eV [26]. This agrees well with the corre-

**Table 2.** Selected geometrical parameters and charge distribution for cations and anions of cytosine obtained at (I) B3LYP/6-311++G(*d, p*) and (II) B3LYP/6-311G(*d, p*) basis levels, respectively

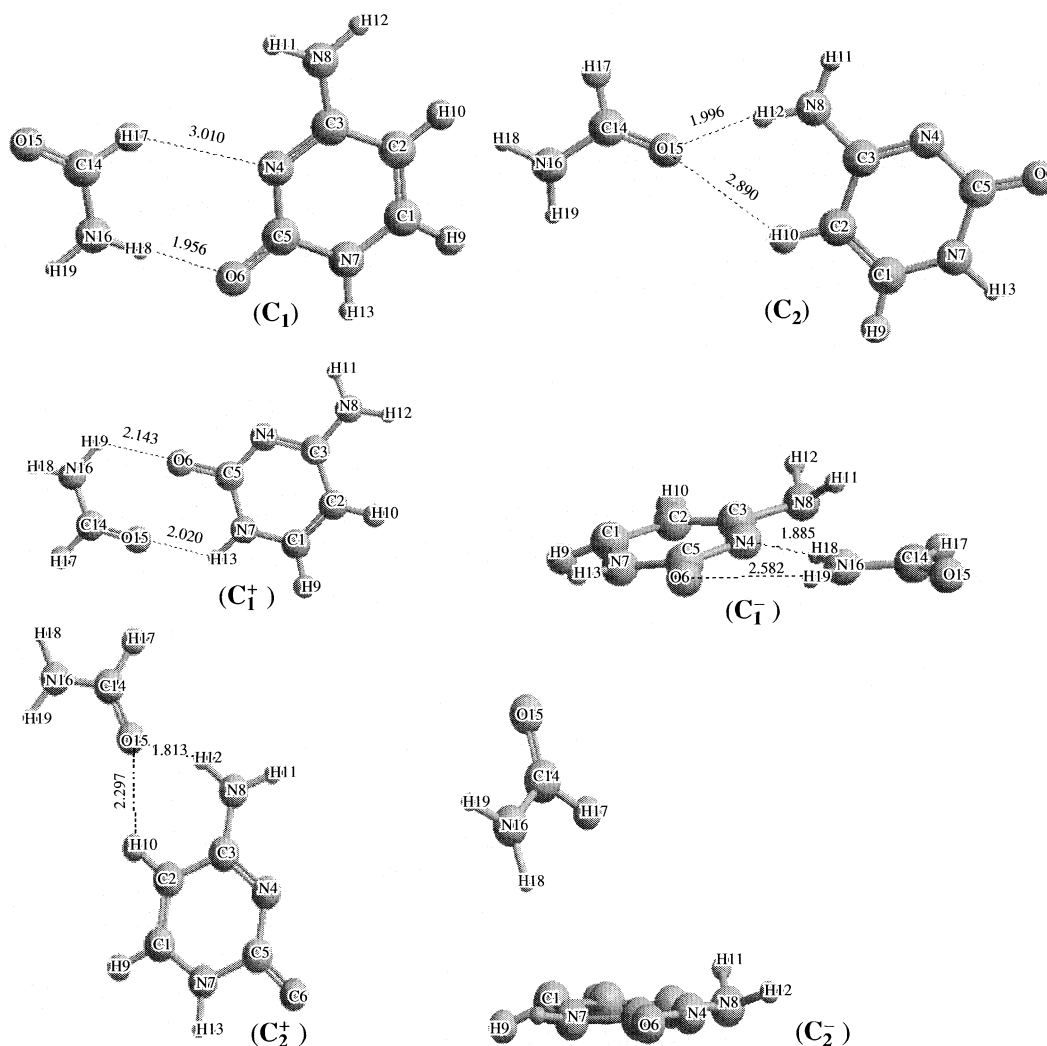
Parameters	Cation		Anion	
	I	II	I	II
geometrical parameters				
$R_{C3N8}$	1.330	1.329	1.397	1.432
$D_{H11N8C3N4}$	0.0653	0.00	21.98	19.89
$D_{H12N8C3N4}$	179.93	180.00	151.64	-138.98
$D_{O6C5N7H13}$	-0.0060	-0.0828	-3.704	13.92
$D_{H13N7C1H9}$	-0.0044	-0.0104	3.929	-41.71
charge distribution				
C1	-0.18	0.25	0.70	-0.04
C2	0.34	-0.17	-0.39	-0.24
C3	-0.20	0.40	0.80	0.22
N4	-0.15	-0.29	-0.36	-0.47
C5	0.19	0.46	0.28	0.35
O6	-0.09	-0.15	-0.47	-0.48
N7	-0.21	-0.35	-0.32	-0.41
N8	-0.26	-0.40	-0.32	-0.48

Note. Bond lengths ( $R$ ) in angstroms (Å); dihedral angles ( $D$ ) in degrees (°).

sponding experimental data of 8.45 eV [27] and the data reported by Colson and Sevilla [28] obtained at the MP2/6-31+G(*d*)/6-31G(*d*) level (8.43 eV). All the theoretical values reported recently as well as ours are confined to a range of about 8.50 eV. The vertical ionization potentials of cytosine are 9.45 eV and 8.69 eV, which were determined by previous studies using MP2/6-31++G(*d, p*) and B3LYP/6-31++G(*d, p*) [29]. Our results of vertical IPs have been obtained at the B3LYP level with different basis sets, and for easy comparisons, these results are also presented in Table 1. As can be seen in Table 1, the IP values obtained by 6-311++G(*d, p*) and 6-311G(*d, p*) basis sets are not consistent with one another.

Many effects compete in an IP calculation, which makes such calculations challenging such as the geometry relaxation, a relaxation of the electron density, the basis set optimization and so on. As displayed in Table 2, the geometries optimized respectively at B3LYP/6-311++G(*d, p*) and B3LYP/6-311G(*d, p*) basis levels seem the same, where the changes in bond lengths and bond angles are not more than 0.001 Å and 1°, respectively. The significant difference between the two cations is in their charge distributions especially at carbon atoms. For example, the charge distributions at C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and C<sub>5</sub> in the cations obtained at 6-311G(*d, p*) basis level are 0.25, -0.17, 0.40 and 0.46 e, respectively, while the corresponding values are -0.18, 0.34, -0.20 and 0.19 e at 6-311++G(*d, p*) basis level.

For both biological molecules and other species the determination of electron affinities can elucidate molecular characters and help understand chemical processes [30]. However, such determinations are challenging for both the experiment and theory. A variety of theoretical calculations of both adiabatic (AEA) and



**Fig. 2.** The optimized structures of cytosine–formamide complexes at B3LYP/6-311++G(*d, p*) basis level and charged states at B3LYP/6-311G(*d, p*) basis level.

vertical electron affinities (VEA) of cytosine have been published. The VEAs of cytosine are negative (typical value is  $-0.5$  eV [31]) while the AEA's are very close to zero eV and with slightly positive or negative values

depending on the methods of calculations (mostly determined by the size of the basis sets used). Table 1 also lists both the adiabatic and vertical electron affinities obtained at the B3LYP level with the use of the basis

**Table 3.** Calculated relative energies (in Hartrees), IPs and EAs (in eV) of cytosine–formamide complexes at B3LYP/6-311G(*d, p*) basis level

$C_i$	$-E_n$	$-E^-$	$-E^+$	AIP	VIP	AEA	VEA
$C_1$	565.0223	565.0056	564.7177	8.29	8.84	-0.45	-1.04
$C_2$	565.01862	565.0049	564.7139	8.29	8.51	-0.49	-1.74
$C_3$	565.0242	565.0060	564.7084	8.59	8.79	-0.50	-1.86
$C_4$	565.0254	565.0024	564.7205	8.29	8.62	-0.63	-1.19
$C_5$	565.0328	565.0044	564.7078	8.84	8.97	-0.77	-1.42
$C_6$	565.0344	564.9985	564.7214	8.52	8.83	-0.98	-1.63

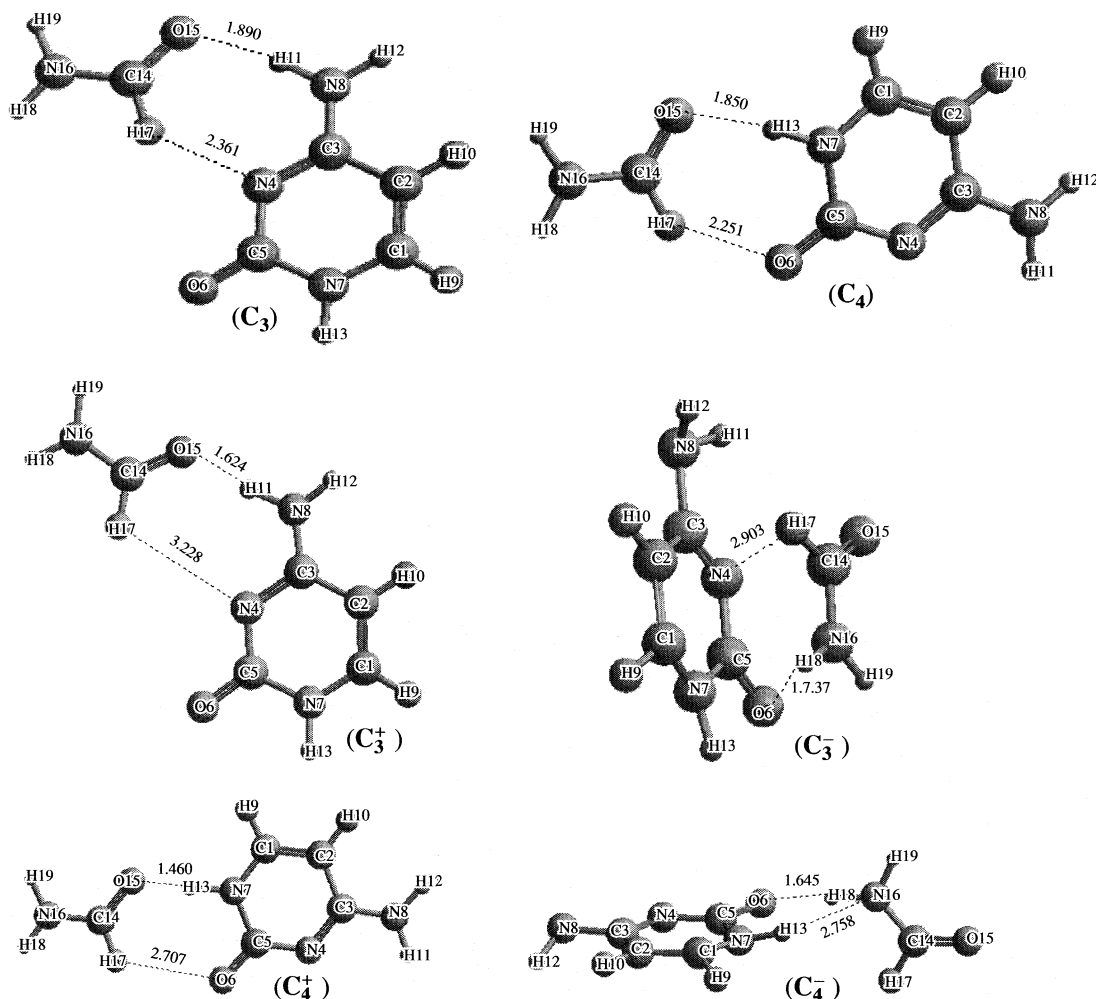


Fig. 2. Contd.

sets chosen for this study. As can be seen in Table 1, EA values for basis sets with diffuse functions (“+” signs) and the same basis sets without diffuse functions differ substantially. This is expected as anions are usually better predicted with diffuse functions.

In order to initiate the anionic state of cytosine ( $C^-$ ), several different geometries of cytosine have been used with the result of only three (I), (I') and (II) stable structures obtained at 6-311G (*d, p*) basis level. Although the energy of structure II is a little higher than structure I, all the values relating to  $C^-$  calculated at B3LYP/6-311G(*d, p*) basis level correspond to structure I and II. As we know, an anion radical is simply the neutral molecule plus an excess electron. The excess electron will cause the geometric reorganization in the structure. Generally, two states may be allowed upon the formation of anions. One is the valence-bound (conventional) anion, where the additional electron fills the lowest unoccupied molecular orbital. The other is the dipole-bound anion, first predicted by Adamowicz and co-workers [32], in which the additional electron could es-

tablish itself in a very diffuse molecular orbital and be weakly bound through long-range dipole interactions. The zero point vibrational energy will be affected by the excess electron to the extent that the electron causes reorganization in the molecular framework [33]. In fact, most EAs calculations in our work are given with ZPE correction. As can be seen in Table 1, the values remain nearly constant with the basis set, suggesting little change in the distribution of the excess electron.

*Cytosine-formamide complexes.* Six stable cytosine-formamide complexes have been obtained at B3LYP/6-311++G (*d, p*) basis set. Then their cationic and anionic states structures have fully been optimized at B3LYP/6-311G (*d, p*) basis level. All structures of the complexes and corresponding cations and anions have been displayed in Fig. 2. The calculated IPs and EAs of the complexes have been summarized in Table 3. The total energies of the complexes and their charged states have also been listed in Table 3.

As shown in Fig. 2, in the six stable cytosine-formamide complexes, the hydrogen bonds play an important

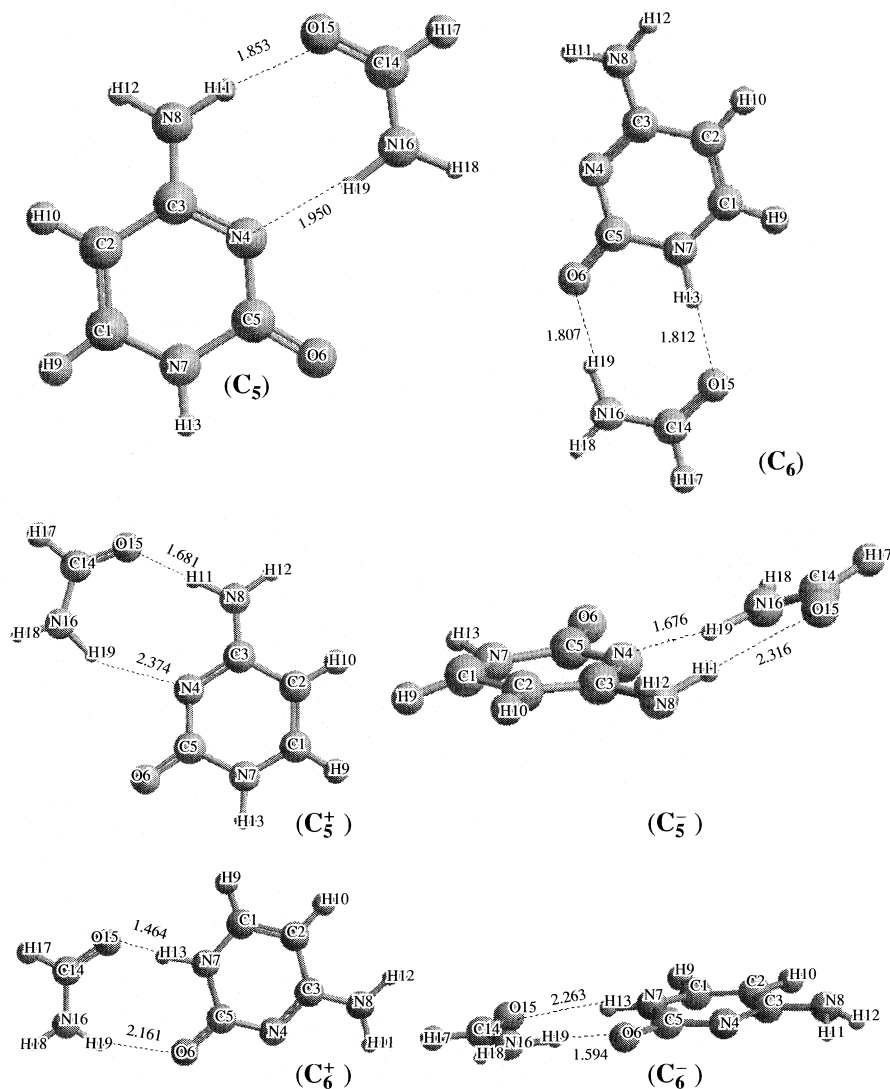


Fig. 2. Contd.

role among them. The basic condition to form the hydrogen bond complexes is the interaction formed between proton donor species (X) and hydrogen acceptor (Y). It is well known that all hydrogen bonds can be divided into strong ( $Y-H < 1.6 \text{ \AA}$ ), medium ( $Y-H = 1.6-1.9 \text{ \AA}$ ) and weak ones ( $Y-H > 1.9 \text{ \AA}$ ) [34]. According to this criterion, the H bonds in the cytosine-formamide complexes should be assigned as weak and medium, which can be seen from Fig. 2, and the lengths of most of those hydrogen bonds are more than  $1.6 \text{ \AA}$ . So the energy of such hydrogen bonds reveals a rather small dependence on the value of the  $Y...H-X$  angle in the range of  $150-180^\circ$  [34]. Therefore, qualitatively, the energy of the H bonds in our case may be estimated only on the basis of the  $Y...H$  distances. When an electron is detached from a complex, the molecular relative position of the complexes has changed dramatically but

without any molecular geometry change being observed.

Figure 2 shows the hydrogen bonds changes of these cationic complexes. It is interesting to find that the intensities of hydrogen bonds  $O...H$  have been enhanced while those of hydrogen bonds  $N...H$  have been weakened or even ruptured ( $C_6^+$ ,  $C_5^+$ ,  $C_3^+$ ). It should be mentioned that the higher energies of the complexes, the more significant changes of the corresponding cations. In other words, the effects caused by electron detachment focus mainly on the hydrogen bonds, or in another perspective, the formation of hydrogen bonds between cytosine and formamide has little influence on the geometry of cationic cytosine. However, when an electron is added to the complexes, we can see the changes not only for molecular relative position but also for cytosine geometry. As shown in Fig. 2, we can see that the strength of the hydrogen bonds between cytosine and

formamide also depends on the specific site of the location of the formamide. It is interesting to find the participating of nitrogen atoms of the amino group in the formation of hydrogen bonds N4...H12 (1.885 Å) in  $C_1^-$ , N4...H19 (1.676 Å) in  $C_5^-$  and N16...H13 (2.758 Å) in  $C_4^-$ , which is due to the changes happened at the amino group giving nitrogen atoms enough space to form hydrogen bonds. The most significant change in geometry is found for  $C_2^-$  and the hydrogen bond is even ruptured. It seems that the hydrogen-bond interactions between cytosine and formamide play an important role in the process of electron attachment.

In Table 3, we list the computed IPs and EAs of the optimized neutral, cation and anion of cytosine–formamide. A comparison between the isolated cytosine and cytosine–formamide complexes demonstrates that the interactions of the hydrogen bonds influence the IPs and EAs values. As compared with AIP of cytosine (8.45 and 8.62 eV) listed in Table 1, most of the complexes have been found to get smaller except  $C_5$ , but when an electron is detached vertically, there is not a coincident trend. The large difference between the VIP and AIP indicates that the hydrogen bonds facilitate the adiabatical electron detachment. As for AEAs, except slight decreases by 0.04 and 0.01 eV of complexes  $C_2^-$  and  $C_3^-$ , others decrease dramatically, but when an electron is attached vertically, there is not such a coincident trend either. So we conclude that the existence of hydrogen bonds with formamide facilitates the adiabatical electron attachment. Above all, the hydrogen bond interactions between cytosine and formamide facilitate adiabatical electron detachment and attachment but they have different effects on vertical electron detachment and attachment with different positions of formamide.

## CONCLUSIONS

The geometries of cytosine monomers and all cytosine–formamide complexes have fully been optimized at the B3LYP/6-311++G (*d, p*) level of theory and the charged states of cytosine have then been optimized employing B3LYP method with 6-311++G (*d, p*) and 6-311G (*d, p*) basis sets, respectively. As for the isolated cytosine, the neutral cytosine is a planar molecule, and the same is its cationic one. As we know that an anion radical is simply the neutral molecule plus an excess electron. The excess electron will cause geometric reorganization in the structure. So the structure of anionic cytosine changes significantly. The values of IPs and EAs of our calculation are in good agreement with others found in the literatures. A comparison between the isolated cytosine and cytosine–formamide complexes demonstrates that the hydrogen-bond interactions between cytosine and formamide play a more important role in the process of electron attachment

than in the process of electron detachment. Meanwhile, the hydrogen bond interactions facilitate adiabatical electron detachment and attachment but they have different effects on vertical electron detachment and attachment with different positions of formamide.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province (Z2002F01), the State Key Laboratory Foundation of Crystal Materials and the National Natural Science Foundation of China (29673025).

## REFERENCES

1. M. V. Vazquez and A. Martinez, *J. Phys. Chem. A* **110**, 11174 (2006).
2. Y. Levy, J. N. Onuchic, and P. G. Wolynes, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 738 (2007).
3. S. Mukherjee, S. Majumdar, and D. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem. B* **109**, 10484 (2005).
4. A. G. Zhang, H. Zhang, Z. Y. Zhou, Z. K. Jia, and R. Y. Hou, *Int. J. Quantum Chem.* **108**, 1590 (2008).
5. F. J. Lovas, R. D. Suenram, and G. T. Fraser, *J. Phys. Chem.* **88**, 722 (1988).
6. N. Sathyan, V. Santhanam, and J. Sobhanadri, *J. Mol. Struct.* **333**, 179 (1995).
7. F. Sim, and A. St-Amant, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4391 (1992).
8. J. C. Contador, M. L. Sanchez, M. A. Aguilar, and F. J. Olivares, *J. Chem. Phys.* **104**, 5539 (1996).
9. N. A. Besley and J. D. Hirst, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8559 (1999).
10. A. P. Fu, H. L. Li, D. M. Du, and Z. Y. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 332 (2003).
11. W. C. Liang, H. R. Li, X. B. Hu, and S. J. Han, *J. Phys. Chem. A* **108**, 10219 (2004).
12. Y. Shi, Z. Y. Zhou, and H. T. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6414 (2004).
13. Q. Y. Wu, H. Zhang, Z. Y. Zhou, J. F. Lu, and G. Zhao, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **757**, 9 (2005).
14. G. Zhao, C. S. Duan, Z. Y. Zhou, Q. Y. Wu, and J. F. Lu, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **756**, 143 (2005).
15. C. S. Duan, Q. Y. Wu, H. K. Ma, X. M. Zhou, and Z. Y. Zhou, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 1253 (2007).
16. D. M. Du, M. Qin, A. P. Fu, and Z. Y. Zhou, *Polish J. Chem.* **81**, 3699 (2007).
17. S. S. Wesolowski, M. L. Leininger, P. L. Pentchew, and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4023 (2001).
18. J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer III, S. Nandi, and G. B. Ellison, *Chem. Rev.* **102**, 231 (2002).
19. J. Cadet, T. Douki, J. P. Pouget, J. L. Ravanat, and S. Sauvaigo, *Curr. Prob. Dermat.* **29**, 62 (2001).
20. A. F. Jalbout and L. Adamowicz, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1071 (2001).
21. J. F. Lu, S. L. Zhu, Z. Y. Zhou, Q. Y. Wu, and G. Zhao, *Polish J. Chem.*, **80**, 471 (2006).



22. P. Li, Y. X. Bu, H. Q. Ai, *J. Phys. Chem. A* **108**, 1200 (2004).
23. V. M. Orlov, A. N. Smirnov, and Y. M. Varshavsky, *Tet. Lett.* **48**, 4377 (1976).
24. I. Al-Jihad, J. Smets, and L. Adamowicz, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2994 (2000).
25. S. D. Wetmore, F. Himo, R. J. Boyd, and L. A. Eriksson, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7484 (1998).
26. S. D. Wetmore, R. J. Boyd, and L. A. Eriksson, *Chem. Phys. Lett.* **322**, 129 (2000).
27. S. G. Lias, J. F. Liebman, L. J. Holmes, R. D. Levin, and W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (1988).
28. A. O. Colson, and M. D. Sevilla, *Int. J. Radiat. Biol.* **67**, 627 (1995).
29. D. M. Close, *J. Phys. Chem. A* **108**, 10376 (2004).
30. N. A. Richardson, J. D. Gu, S. Y. Wang, Y. M. Xie, and H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4404 (2004).
31. S. Denifl, S. Ptasinska, M. Probst, J. Hrušák, P. Scheier, and T. D. Märk, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6562 (2004).
32. N. A. Oyler, and L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.* **97**, 11122 (1997).
33. X. F. Li, Z. L. Cai, and M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem. A* **106**, 1596 (2002).
34. O. S. Sukhanov, O. V. Shishkin, L. Gorb, Y. Podolyan, and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* **107**, 2846 (2003).
35. N. Russo, M. Toscano, and A. Grand, *J. Comput. Chem.* **21**, 1243 (2000).

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 535.37+539.2

**ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В Еu-СОДЕРЖАЩИХ  
ОКСИДНЫХ ПЛЕНКАХ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА**

© 2009 г. С. В. Ващенко\*, Ю. В. Бокшиц\*\*, А. П. Ступак\*, Г. П. Шевченко\*\*

\*Национальная академия наук Беларуси, Институт физики им. Б.И. Степанова, Минск

E-mail: [vaschenko@imaph.bas-net.by](mailto:vaschenko@imaph.bas-net.by)

\*\*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск

E-mail: [nanolabfhp@rambler.ru](mailto:nanolabfhp@rambler.ru)

Поступила в редакцию 25.12.2008 г.

Спектрально-люминесцентными методами, а также методами рентгенографии и электронной микроскопии изучено влияние природы матрицы на свойства Eu-содержащих оксидных пленок, допированных серебром и золотом, в зависимости от температуры обработки на воздухе. Показано, что природа матрицы определяет характер процессов, протекающих в пленках  $\text{GeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag-Au}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag-Au}$ , и оказывает существенное влияние на свойства изучаемых пленок. Установлено, что в пленках на основе  $\text{GeO}_2$  при температуре прогрева  $800^\circ\text{C}$  образуются оптические центры  $\text{Ag}^+\text{-Ag}^0\text{-Au}^0$ , обеспечивающие эффективную сенсбилизацию люминесценции ионов европия; в пленках на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  серебро прочно связывается с матрицей, и эффективность сенсбилизации люминесценции ионов европия ослабляется.

Одним из подходов к созданию наноструктурированных систем является получение нанокомпозиций, в которых ультрадисперсные частицы стабилизированы в оксидных матрицах. Особенности этих материалов определяются как индивидуальными свойствами наночастиц, так и их взаимодействием между собой и матрицей. При этом матрица в значительной мере определяет размеры и морфологию наночастиц, а их инкорпорирование, в свою очередь, может приводить к изменению структуры и свойств матрицы [1–5].

Некоторые из таких нанокомпозиционных систем, содержащих ионы редкоземельных элементов, являются перспективными материалами для оптоэлектроники, что связано с их способностью при возбуждении светом эффективно излучать энергию в заданной области спектра при минимальных потерях. Так, известно, что ионы и кластеры серебра могут выполнять роль сенсбилизаторов люминесценции ионов редкоземельных элементов в оксидных матрицах, а близкое соседство серебряных наночастиц – способствовать значительному увеличению интенсивности люминесценции редкоземельных ионов  $\text{Ln}^{3+}$  [6–9]. В качестве основной причины такого увеличения рассматривается воздействие на ионы  $\text{Ln}^{3+}$  высоконеоднородного поля, порождаемого колебаниями электронной плазмы в наночастицах  $(\text{Ag}^0)_m$  и приводящего к увеличению вероятности оптических переходов этих ионов в полосах, совпадающих с полосой поверхностного плазмонного поглощения наночастиц.

Недавно [10, 11] было обнаружено многократное (до 1000 и более раз) увеличение интенсивности люминесценции ионов европия в пленках  $\text{GeO}_2$  с содержанием  $\text{Eu}^{3+}$  (10–15 мол. %) и  $\text{Ag}^+$  (10–20 мол. %) после прогрева на воздухе при  $650\text{--}750^\circ\text{C}$ . Аналогичный эффект наблюдался и в пленках  $\text{GeO}_2$ , допированных серебром и золотом [12, 13]. При этом оказалось, что даже небольшие добавки золота (0.3 мол. %) существенно изменяли люминесценцию европия и сдвигали температурную область появления эффекта до  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ . Наблюдаемое увеличение интенсивности люминесценции ионов европия было интерпретировано как результат переноса энергии возбуждения от сложных оптических центров, включающих ионы серебра и атомы серебра или золота. Однако объяснение наблюдаемого эффекта осложнялось тем, что он сильно зависит от температуры отжига, структуры матрицы и химического окружения ионов европия. В [7], например, указывается, что присутствие серебряных наночастиц изменяет координационную структуру вокруг ионов европия, существенным образом влияет на его спектрально-люминесцентные свойства.

Основная цель данной работы – изучение влияния природы матрицы на оптические свойства пленок  $\text{GeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag-Au}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag-Au}$  в зависимости от условий их термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки  $\text{GeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ , допированные серебром и золотом, получали золь-гель-методом из соответствующих композитных золей. Для формирования композитных золей использовали золь  $\text{GeO}_2$  (рН 8.0, концентрация 5 мас. %), золь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рН 5.5, концентрация 3 мас. %), водные растворы  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HAuCl}_4$ , а также раствор  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (в случае пленок на основе золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или комплекса  $\text{Eu}^{3+}\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$  (в случае пленок на основе золя  $\text{GeO}_2$ ). Золь  $\text{GeO}_2$  получали переосаждением реактивного диоксида германия (“х. ч.”) в водном растворе аммиака [14], золь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – гидролизом  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (“х. ч.”) водным раствором аммиака с последующей отмывкой осадка до начала самопроизвольной пептизации. Комплекс  $\text{Eu}^{3+}\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$  формировали смешиванием реактивного  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“х. ч.”) с водным раствором  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  в соотношении  $\text{Eu}^{3+} : \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} = 2 : 3$ . При получении композитных золей в оксидный золь вначале добавляли расчетное количество европийсодержащего раствора, а затем соли благородных металлов и перемешивали для равномерного распределения компонентов. Полученный золь подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 мин. Пленки наносили послойно методом центрифугирования на кварцевые (марки КУ-1) подложки с сушкой каждого слоя на воздухе при  $300^\circ\text{C}$  в течение 5 мин и последовательно отжигали при температурах 700, 800 и  $900^\circ\text{C}$  (30 мин при каждой температуре). Расчетная толщина шестислойных пленок составила 150 нм.

В работе исследовали пленки  $x \text{GeO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-}10.0\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}15.0\text{Ag-y Au}$ , расчетные соотношения компонентов в которых (мол. %) составили:

Образец	Ge1	Ge2	Al1	Al2
x	74.7	74.0	74.7	74.0
y	0.3	1.0	0.3	1.0

Спектры светоослабления (ССО) пленок снимали на спектрофотометре Cary 500. Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2. СЛ записывали при возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{в}} = 280$  нм, а СВЛ – при длине волны регистрации  $\lambda_{\text{р}} = 615$  нм. Все спектральные измерения проведены при  $298$  К.

Размеры и форму частиц в исследуемых золях и пленках определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-100. Рентгенографические исследования (РГ) формирующихся частиц проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием излучения  $\text{CoK}_\alpha$ . Образцы для РГ-исследования

готовили высушиванием исходных коллоидных растворов при температуре  $50^\circ\text{C}$  на воздухе с последующим прогревом полученных ксерогелей в интервале температур  $300\text{--}900^\circ\text{C}$ .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

*Спектроскопическое исследование.* В ССО исходных пленок Ge1 и Ge2 наблюдается одна четко выраженная полоса поглощения с максимумом при  $470$  нм (рис. 1). Такое положение максимума свидетельствует о том, что в пленках при  $300^\circ\text{C}$  происходит разложение солей серебра и золота и формирование сплава Ag–Au [15, 16]. При этом более высокому содержанию золота (а следовательно, и сплава Ag–Au) в образце соответствует более интенсивная полоса поглощения. После отжига при  $700^\circ\text{C}$  в ССО пленок Ge1 и Ge2 присутствует полоса поглощения с максимумом при  $430\text{--}435$  нм, положение которой при последующем прогреве сдвигается в длинноволновую область до  $440\text{--}455$  нм ( $800^\circ\text{C}$ ) и  $475\text{--}500$  нм ( $900^\circ\text{C}$ ) при значительном уменьшении интенсивности.

В ССО исходных пленок, полученных при использовании в качестве матрицы оксида алюминия, присутствуют полосы поглощения с максимумами при  $560$  (Al1) и  $580$  (Al2) нм, характерные для наночастиц золота (рис. 1), т.е. образования сплава Ag–Au не наблюдается. При дальнейшем прогреве в диапазоне  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  во всех спектрах регистрируется полоса, характерная для наночастиц золота ( $\lambda_{\text{max}} = 530\text{--}570$  нм), лишь незначительно меняется положение максимума.

*Рентгенофазовый анализ.* На рентгенограмме образца ксерогеля Ge1 (рис. 2), прогретого при  $300$  и  $700^\circ\text{C}$ , наблюдаются рефлексы, которые с одинаковой вероятностью можно приписать серебру, золоту или сплаву Ag–Au (вследствие идентичности параметров решетки этих металлов). Рентгенограммы, записанные при  $500^\circ\text{C}$ , содержат помимо этих рефлексов ряд линий, наиболее интенсивные из которых характеризуются  $2\theta = 33.10, 35.45, 36.57, 37.10, 37.60$  град. После прогрева при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  наблюдается спекание ксерогеля в однородную стеклообразную массу, поэтому провести его РФ-анализ было затруднительно. В ксерогеле Al1, прогретом при  $300, 500$  и  $700^\circ\text{C}$ , присутствует только фаза золота, а при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  появляются дополнительные рефлексы, характерные для алюмината европия  $\text{EuAlO}_3$ . Оксид алюминия остается аморфным при указанных температурах.

*Электронно-микроскопическое исследование.* По данным ПЭМ-исследования, в исходных оксидных золях наблюдаются частицы округлой формы, средний размер которых составляет  $12.0 \pm 4.6$  нм (золь  $\text{GeO}_2$ ) и  $21.0 \pm 3.8$  нм (золь  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В пленках Ge1 и Ge2, полученных из композитных золей и

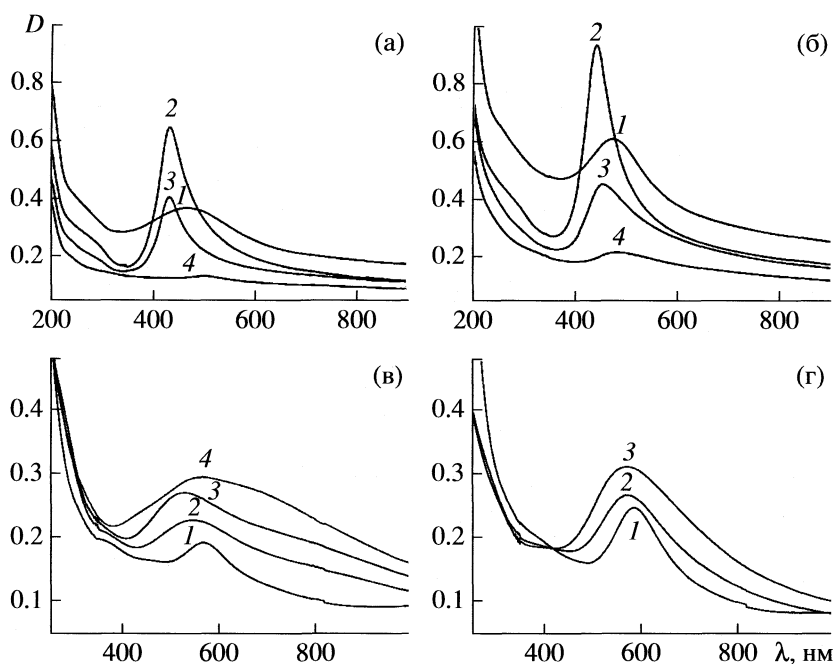


Рис. 1. Спектры светоослабления пленок Ge1 (а), Ge2 (б), Al1 (в) и Al2 (г), прогретых при 300 (1), 700 (2), 800 (3), 900°C (4).

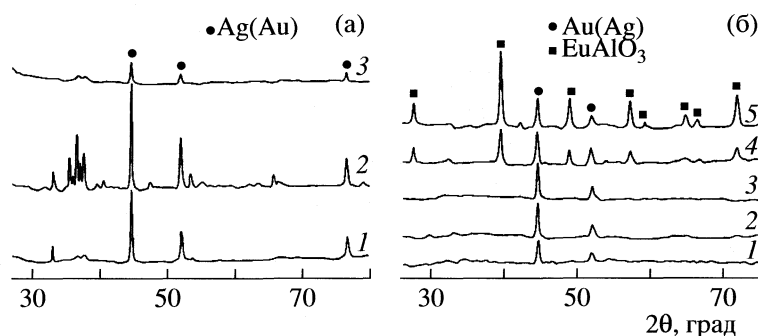


Рис. 2. Рентгенограммы ксерогелей Ge2 (а) и Al2 (б), прогретых при 300 (1), 500 (2), 700 (3), 800 (4), 900°C (5).

прогретых при 300°C, наблюдается большое количество частиц размерами 3–7 нм. Поскольку таких частиц в золе GeO<sub>2</sub> нет, можно заключить, что мы наблюдаем частицы сплава Ag–Au, регистрируемого методом оптической спектроскопии при этой температуре. После прогрева при 500°C в пленке наблюдается появление агрегатов, которые разрушаются при 700°C с образованием частиц размером 5–10 нм. После дальнейшего прогрева в пленках присутствуют частицы размером 10–20 (800°C) и 10–40 нм (900°C).

В исходных пленках Al1 и Al2 присутствуют частицы размером 3–12 нм, которые после прогрева при 500°C имеют размеры от 5 до 30 нм. Дальнейшая термообработка при 700–900°C приводит к росту их размеров и уменьшению количества. С учетом данных оптической спектроскопии

можно заключить, что в случае образцов Al1 и Al2 при всех температурах прогрева мы наблюдаем частицы золота.

*Спектрально-люминесцентные исследования.* На рис. 3 представлены СЛ и СВЛ пленок Ge1 и Ge2 при различных температурах прогрева. Видно, что интенсивность люминесценции обеих пленок меняется немонотонно: с увеличением температуры прогрева от 300 до 800°C возрастает, а после прогрева при 900°C – снижается. Наиболее выраженный эффект наблюдается для пленки Ge2, для которой интенсивность люминесценции возрастает почти на два порядка по сравнению с исходным образцом. В СВЛ этих пленок при 700–800°C регистрируется значительное уширение и многократное увеличение интенсивности ультрафиолетовой полосы возбужде-

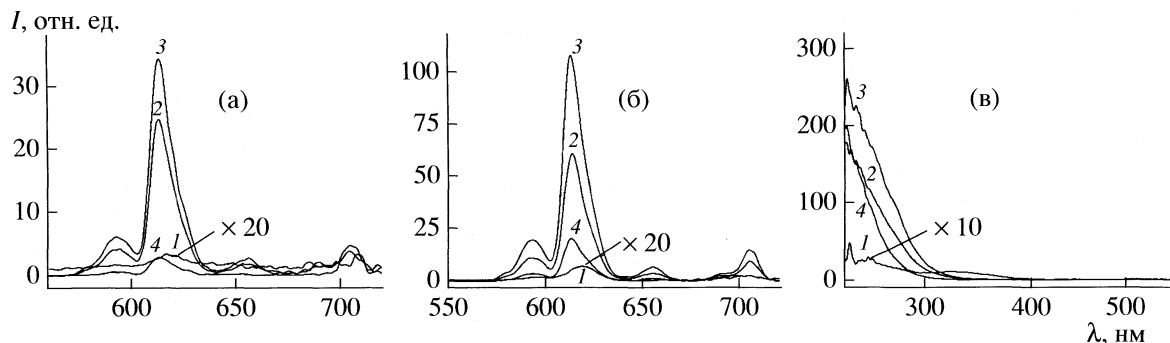


Рис. 3. Спектры люминесценции (а, б) и ее возбуждения (в) для пленок Ge1 (а) и Ge2 (б, в) при различных температурах прогрева: 1 – 300, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900°C.

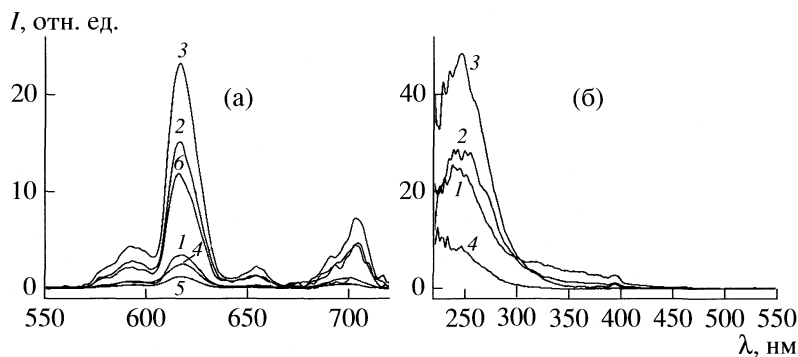


Рис. 4. Спектры люминесценции (а) и ее возбуждения (б) для пленки Al1 при различных температурах прогрева: 1 – 300, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900°C; 5 и 6 – спектры люминесценции пленки Al2, прогретой соответственно при 300 и 800°C.

ния (в области  $\lambda = 250$  нм). В СЛ пленок Al1 и Al2 не наблюдается ярко выраженной зависимости интенсивности люминесценции от температуры прогрева (рис. 4): небольшой рост характерен для 800°C, при этой же температуре несколько возрастает интенсивность ультрафиолетовой полосы возбуждения в спектре СВЛ. Отметим, что в случае матрицы оксида алюминия более интенсивная люминесценция характерна для пленки с меньшим содержанием золота (Al1).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из изложенных результатов видно, что природа оксидной матрицы оказывает существенное влияние на оптические свойства, фазовый состав и дисперсность Eu–Ag–Au-содержащих пленок, т.е. определяет характер процессов, протекающих в пленке при термообработке на воздухе.

**Матрица GeO<sub>2</sub>.** Как уже указывалось при обсуждении спектров светоослабления, в пленках, полученных при использовании в качестве матрицы диоксида германия, при 300°C происходит формирование сплава Ag–Au. Представляет интерес сдвиг максимума поглощения этих пленок в коротковолновую область по сравнению с исход-

ными пленками после прогрева при 700°C. Ранее отмечалось [14], что в пленках GeO<sub>2</sub>, содержащих наночастицы серебра, характеризующиеся максимумом поглощения в области 445–450 нм, при температурах 500–600°C на воздухе происходит взаимодействие частиц серебра с матрицей с образованием германата серебра, соответственно этому происходит падение интенсивности серебряного плазмона. При температурах выше 600°C германат серебра разлагается с образованием GeO<sub>2</sub> и наночастиц серебра, которые оказываются более мелкодисперсными, чем исходные частицы.

В ССО таких пленок при температурах выше 600°C вновь возникает полоса плазмонного резонанса серебряных наночастиц, при этом ее максимум сдвигается в коротковолновую область до 425–430 нм [14]. В соответствии с изложенным, мы можем предполагать, что в пленках Ge1 и Ge2 в интервале температур 300–700°C происходит разрушение биметаллического сплава: серебро окисляется и взаимодействует с оксидной матрицей, а затем при 700°C появляется вновь. Таким образом, в ССО таких пленок появляется полоса поглощения с максимумом при 430–435 нм, характерная для наночастиц серебра. Наночастицы золота, по-видимому, окислению не подвергаются,

но полоса плазмонного поглощения наночастиц золота вследствие низкой интенсивности не видна в спектрах описываемых пленок. При дальнейшем прогреве при 800°C происходит взаимодействие наночастиц серебра и золота с образованием сплава Ag–Au, что приводит к монотонному длинноволновому сдвигу полосы поглощения. Наблюдаемое падение интенсивности поглощения при 900°C можно связать с частичным окислением серебра.

Тот факт, что в пленках Ge1 и Ge2 в интервале температур 300–700°C могут протекать химические взаимодействия, косвенно подтверждается данными ЭМ-исследования и рентгенофазового анализа. Прогрев пленок Ge1 и Ge2 при 500°C приводит к существенному изменению морфологии и дисперсности составляющих их наночастиц по сравнению с исходными пленками, что может быть связано с процессами химического взаимодействия. При этой же температуре происходит усложнение рентгенограмм соответствующих ксерогелей. К сожалению, точно идентифицировать рефлексы с  $2\theta = 33.10, 35.45, 36.57, 37.10, 37.60$  град нам не удалось. По справочным данным, наиболее близкие к наблюдаемым линиям значения  $2\theta$  (град) имеют  $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  (35.252, 36.557, 37.316 [JCPDS 18–1177]),  $\text{Ag}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  (35.500 [JCPDS 18–1178]),  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (36.557 [JCPDS 42–210], 37.736 [JCPDS 42–209], 32.940, 33.519, 36.477, 37.892 [JCPDS 30–541]),  $\text{Eu}_2\text{GeO}_5$  (36.557 [JCPDS 40–229]). Близость структурных параметров для германатов европия и серебра позволяет предположить, что в системе возможно образование твердых растворов этих соединений, что приводит к смещению положения углов  $2\theta$ , характерных для индивидуальных германатов.

Происходящие в пленках Ge1 и Ge2 химические превращения приводят к кардинальному изменению локального окружения вокруг ионов европия, вследствие чего изменяются их спектрально-люминесцентные свойства. В [12, 13] нами было показано, что при температурах 800–900°C возможна эффективная сенсбилизация люминесценции ионов европия в пленках  $\text{GeO}_2\text{–Ag–Au}$  оптическими центрами, которые включают ионы  $\text{Ag}^+$  и атомы либо кластеры  $\text{Ag}^0$  и  $\text{Au}^0$ . С учетом проведенного исследования мы можем заключить, что механизм формирования этих центров должен включать частичное окисление серебра в биметаллическом сплаве Ag–Au. Заметим, что при 300°C в пленках образуется сплав Ag–Au, и все серебро находится в восстановленном состоянии. После прогрева при 500–700°C образование сплава Ag–Au не наблюдается, и только при 800°C складывается ситуация, при которой в пленке присутствуют частицы сплава Ag–Au, но уже начинается окисление серебра на поверхности или в объеме этих частиц. Именно такие ча-

стицы обеспечивают наиболее эффективную передачу возбуждений на ионы европия.

*Матрица  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .* В пленках, полученных при использовании в качестве матрицы оксида алюминия, во всем интервале температур прогрева присутствуют наночастицы золота, что подтверждается данными оптической спектроскопии: наличие характерной полосы плазмонного резонанса. Некоторое смещение максимумов плазмонного поглощения Au в коротковолновую область при повышении температуры обусловлено изменением оптических постоянных матрицы в результате ее структуризации (до 500°C), а при температурах 700–800°C – локальным изменением этих характеристик, связанным с диффузией атомов золота в матрицу [17]. Интересно, что в ССО пленок Al1 и Al2 во всем интервале температур прогрева не обнаруживается полосы плазмонного резонанса, характерной для наночастиц серебра. Мы предполагаем, что ионы серебра уже на стадии формирования пленок (300°C) взаимодействуют с матрицей, встраиваясь в решетку оксида алюминия по механизму ионного обмена, с образованием связей Al–O–Ag [18]. Образование прочных связей Al–O–Ag не позволяет выделиться серебру в виде отдельной фазы даже при последующем прогреве. Такое предположение подтверждается также данными термического анализа ксерогелей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–Ag}^+$  (с 10 мол. % серебра), проведенного на воздухе в интервале температур 100–900°C. Дериватограммы этих образцов идентичны и обнаруживают только эндоэффекты в области температур 245–255 и 300–320°C, обусловленные соответственно удалением химически связанной воды и разложением азотной кислоты, используемой в качестве пептизатора для получения оксидного золя.

В результате прочного “связывания” ионов серебра с матрицей образования сплава Ag–Au не происходит, а следовательно, не наблюдается и образования оптических центров  $\text{Ag}^+\text{–Ag}^0\text{–Au}^0$ , ответственных за эффективную сенсбилизацию люминесценции ионов европия. Влияние наночастиц золота на люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}$  в пленках Al1 и Al2 может проявляться, с одной стороны, в тушении люминесценции путем безызлучательного переноса возбуждения от редкоземельных ионов на металл, а с другой – в увеличении вероятности их оптических переходов. Наблюдаемые изменения в спектроскопическом поведении европия при увеличении температуры прогрева определяются соотношением этих двух процессов. Учитывая тот факт, что для пленки с большим содержанием золота (Al2) характерна более низкая интенсивность люминесценции (см. рис. 4), можно предполагать, что вклад в интенсивность люминесценции ионов европия безызлучательного переноса возбуждения на металл превалирует над

вкладом от увеличения вероятности оптических переходов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природа оксидной матрицы определяет характер процессов, протекающих в пленках  $\text{GeO}_2$ – $\text{Eu}_2\text{O}_3$ – $\text{Ag}$ – $\text{Au}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Eu}_2\text{O}_3$ – $\text{Ag}$ – $\text{Au}$  при термообработке на воздухе, и таким образом оказывает существенное влияние на оптические свойства изучаемых пленок. В пленках на основе  $\text{GeO}_2$  при  $300^\circ\text{C}$  образуются частицы биметаллического сплава  $\text{Ag}$ – $\text{Au}$ , серебро которого в процессе прогрева при  $500$ – $700^\circ\text{C}$  окисляется и взаимодействует с матрицей с образованием фазы германата с последующим ее термоллизом. После прогрева при  $800^\circ\text{C}$  складываются условия, при которых в пленке вновь образуются частицы сплава  $\text{Ag}$ – $\text{Au}$ , но уже начинается окисление серебра на поверхности или в объеме этих частиц. Такие оптические центры обеспечивают наиболее эффективную сенсibilизацию люминесценции ионов европия, что приводит к возрастанию ее интенсивности при этой температуре на два порядка по сравнению с исходным образцом.

В образцах на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ионы серебра прочно связываются с оксидной матрицей, поэтому при всех температурах прогрева в пленках присутствуют только наночастицы золота. Это приводит к тому, что образования оптических центров  $\text{Ag}^+$ – $\text{Ag}^0$ – $\text{Au}^0$ , ответственных за эффективную сенсibilизацию люминесценции ионов европия, не происходит.

Авторы выражают благодарность Г.Е. Малашкевичу за полезные замечания при обсуждении результатов исследования.

Работа поддержана Белорусским фондом фундаментальных исследований (проект Х07М-204) и ГКПНИ “Кристаллические и молекулярные структуры” (КМС-40).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балыгин И.Е. // Кристаллография. 1961. Т. 6. № 5. С. 727.
2. Altamirano-Juarez D.C., Carrera-Figueiras C., Garnica-Romo M.G. et al. // J. Phys. Chem. Sol. 2001. V. 62. № 11. P. 1911.
3. Garnica-Romo M.G., Yanez-Limon J.M., Gonzalez-Hernandez J. et al. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2002. V. 24. № 2. P. 105.
4. Bokshits Yu.V., Potapenko L.T., Serezhkina S.V., Shevchenko G.P. // Materials Sci. 2002. V. 20. № 4. P. 101.
5. Сережкина С.В., Потапенко Л.Т., Бокишиц Ю.В. и др. // Химия и физика стекла. 2003. Т. 29. № 5. С. 673.
6. Selvan S.T., Hayakawa T., Nagami M. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 7064.
7. Nabika H., Deki S. // Eur. Phys. J. D. 2003. V. 24. P. 363.
8. Almeida R.M., Marques A.C. // The 13th Int. Workshop on Sol-Gel Science and Technology. Los Angeles, 2005. P. 143.
9. Pivin C., Sendova-Vassileva M., Lagarde G. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 2955.
10. Малашкевич Г.Е., Шевченко Г.П., Сereжкина С.В. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 10. С. 1891.
11. Malashkevich G.E., Shevchenko G.P., Serezhkina S.V., Pershukevich P.P. // The 13th Int. Workshop on Sol-Gel Science and Technology. Los Angeles, 2005. P. 140.
12. Малашкевич Г.Е., Шевченко Г.П., Сereжкина С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 11. С. 1662.
13. Malashkevich G.E., Shevchenko G.P., Serezhkina S.V., Denisenko G.A. // The 2nd Intern. Conf. on Physics of Laser Crystals. Yalta, Crimea, 2005. P. IOT 4.
14. Serezhkina S.V., Tyavlovskaya E.A., Shevchenko G.P., Rakhmanov S.K. // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. № 1. P. 35.
15. Link S., Wang Z.L., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 3529.
16. Han S.W., Kim Y., Kim K. // J. Colloid and Interface Sci. 1998. V. 208. P. 272.
17. Epifani M., Giannini C., Tapfler L., Vasanelli L. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 10. P. 2385.
18. She X., Flytzani-Stephanopoulos M. // J. Catal. 2006. V. 237. P. 79.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 53.03+537.311+544.522.122+544.527.5+546.48'22

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН + CdS

© 2009 г. И. А. Мисуркин\*, С. В. Титов\*, Т. С. Журавлева\*\*, И. В. Клименко\*\*,  
С. А. Завьялов\*, Е. И. Григорьев\*, С. Н. Чвалун\*

\*ГНЦ РФ "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

\*\*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

E-mail: mis@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 10.01.2008 г.

Для пленок наноконкомпозитов поли-*n*-ксилилен–CdS (ППК + CdS), полученных методом твердофазного криохимического синтеза, исследованы зависимости электропроводности  $\sigma$  от концентрации CdS ( $c$ ) и температуры ( $T$ ) в области 10–300 К. Результаты обсуждены в рамках гетерогенной модели проводимости, в которой учтены различные механизмы переноса заряда в разных областях наноконкомпозита. При освещении пленки с  $c > 11$  об. % лампой дневного света обнаружено увеличение проводимости и выявлен металлический характер зависимости  $\sigma(T)$  при низких температурах. Сделан вывод, что фотопроводимость пленки при больших концентрациях  $c$  обусловлена появлением фотовозбужденных электронов в наночастицах CdS, разделением зарядов на границе наночастица–матрица и эффектами перколяции в пленке. Показано, что в электропроводности активно участвует матрица ППК, в которой электроны совершают прыжки между фенильными кольцами. Обсуждена экспериментальная зависимость темновой проводимости  $\sigma(T)$  для температур от 150 до 300 К с помощью модели Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Проанализированы основные положения модели Мотта для прыжковой проводимости.

При получении новых материалов интенсивно используются полупроводниковые или металлические наночастицы [1–3], которые по своим размерам занимают промежуточное место между атомами (молекулами) и объемными (кристаллическими или аморфными) материалами. Если для стабилизации наночастиц использовать полимеры, то образуются полимерные наноконкомпозиты, материалы с новыми свойствами – механическими свойствами полимеров и особыми электронными свойствами, которые обязаны присутствию наночастиц [4]. Физические и химические методы получения наночастиц определенного размера и наноконкомпозитов на их основе рассмотрены в [4–6].

Электронные и оптические свойства полимерных наноконкомпозитов зависят от типа, размера и концентрации наночастиц. Такие композиты перспективны для практического использования в оптоэлектронике, фотонике, катализе и т.д. Однако несмотря на значительные усилия исследователей остается невыясненным механизм температурной зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  для наноконкомпозитов. В основном изучались наноконкомпозиты типа металл–диэлектрик, для которых экспериментально наблюдались зависимости вида

$$\ln \sigma \propto T^{-1/n},$$

где  $n = 2, 4$  [7, 8]. Для объяснения температурных зависимостей были предложены различные мо-

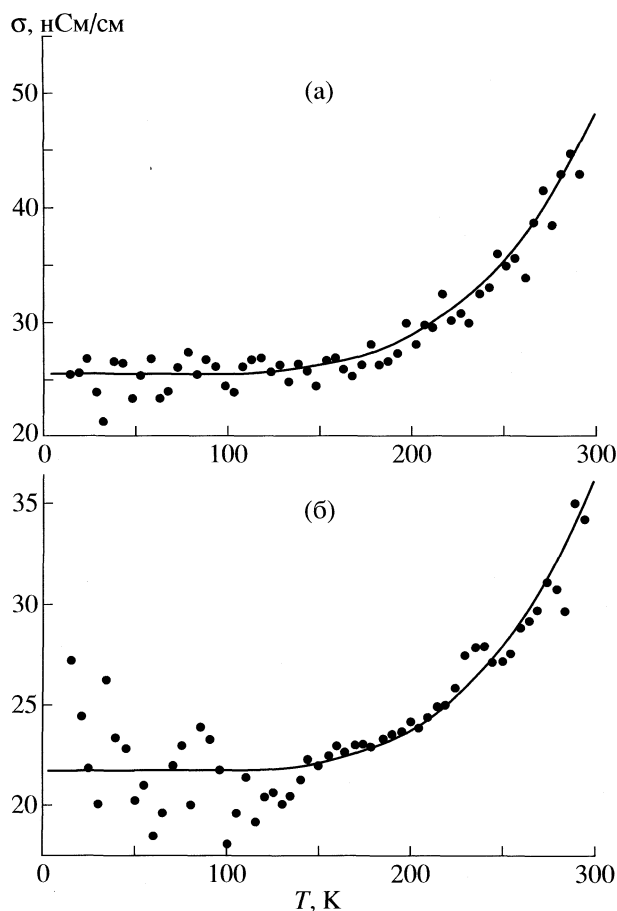
дели. Зависимость с  $n = 4$  обычно связывается с прыжковым механизмом Мотта [9]. Возможные механизмы, приводящие к зависимости с  $n = 2$ , обсуждаются в [7, 8]. Крайне мало работ, посвященных наноконкомпозитам полупроводник–диэлектрик, где в качестве диэлектрика используются полимеры. Применение таких наноконкомпозитов в фотовольтаических устройствах поднимает вопрос об эффективности разделения зарядов на поверхности наночастиц. Эта же проблема возникает при обсуждении механизмов электропроводности в наноконкомпозитах.

В данной работе для пленок наноконкомпозитов поли-*n*-ксилилен–CdS с разным содержанием CdS была исследована электропроводность  $\sigma(T)$  в области температур от 10 до 300 К. Ранее [6] для этих же пленок были исследованы оптические спектры поглощения, спектры фотолюминесценции и топография поверхности пленок.

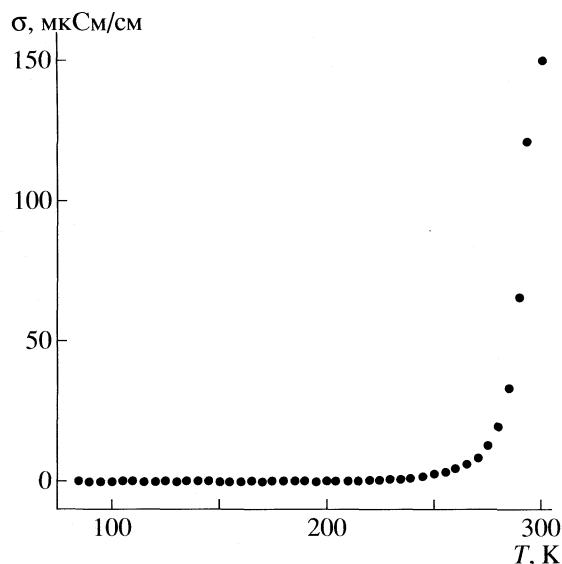
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как отмечено в [6], пленки поли-*n*-ксилилена (ППК) с наночастицами CdS получали соконденсацией паров мономера (*n*-ксилилена) и паров CdS на охлаждаемой (77 К) кварцевой подложке в вакуумных условиях. Пары мономера являлись продуктом пиролиза *n*-циклофана при 600°C. Пары CdS получали термическим испарением порошка CdS Sigma-Aldrich из танталовой лодочки





**Рис. 1.** Температурные зависимости темновой проводимости пленки нанокompозита ППК + CdS при концентрации  $c = 2$  (а) и 10 об. % CdS (б). Точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация данных с помощью формулы (7);  $Q = 25.5$  (а) и 21.7 (б).



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $\sigma$  при  $c = 11.5$  об. % CdS.

BOLD”. Для возбуждения фотопроводимости использовали лампу дневного света со светофильтром СЗС-21.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 представлены основные результаты измерений темновой электропроводности пленок нанокompозита ППК + CdS. Видно, что для всех образцов характерно монотонное уменьшение проводимости при понижении температуры от 300 до 220 К с последующим выходом на плато. Величина проводимости и зависимости  $\sigma(T)$  для образцов с концентрациями  $c \leq 10$  об. % похожи. В образцах при  $c > 10$  об. % с ростом  $T$  наблюдается резкое увеличение проводимости начиная с  $T \sim 250$  К:

$$(\sigma_{11.5\%} / \sigma_{10\%})_{270\text{ К}} \approx 10^3.$$

В чистой пленке CdS (без полимера) проводимость оказалась в  $\sim 3$  раза меньше, чем для образца с  $c = 13.5$  об. %. При освещении пленок нанокompозитов суммарным светом лампы дневного света через светофильтр СЗС-21 в образцах с  $c \geq 11$  об. % происходит резкое увеличение проводимости в области 220–300 К и появляется металлическая проводимость (по характеру зависимости от температуры) в диапазоне 10–100 К (см. рис. 3). Результаты интерпретированы с помощью модифицированной гетерогенной модели проводимости [13–16], которая учитывает различные механизмы переноса зарядов в пленке нанокompозита.

*Гетерогенная модель электропроводности нанокompозита* [13–16]. В нанокompозите существуют разные структурные элементы (бензоль-

при 650°C [10]. При разогреве соконденсата до комнатной температуры происходила полимеризация *n*-ксилилена и агрегация молекул CdS. В результате формировалась поли-*n*-ксилиленовая пленка, содержащая наночастицы CdS. Описание экспериментальной установки и синтеза дано в [11, 12]. Содержание CdS в полимерной пленке зависело от температуры разогрева испарителя и менялось от 0 до 100 об. %. Навеска CdS и время испарения были постоянными. Концентрацию CdS оценивали по температурной зависимости электропроводности в вакууме.

Измерения проводимости пленок нанокompозитов, расположенных на кварцевых подложках, выполняли на постоянном токе двухзондовым методом с электродами поверхностного типа, расположенными с одной стороны пленки на расстоянии  $\approx 0.2$  см друг от друга. Измерения проводили на лабораторной установке, включавшей электрометры TR-8652 фирмы “ADVANTEST” и SMU-237 фирмы “KEITLEY” и криогенную технику “LEI-

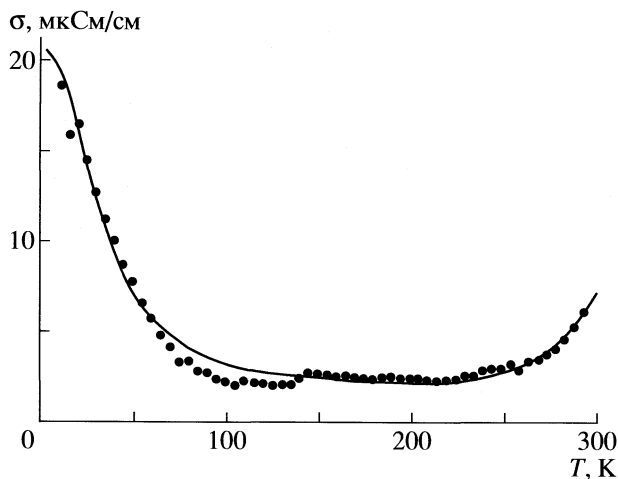


Рис. 3. Зависимость проводимости пленки нанокompозита ППК + CdS при  $c = 13.5$  об. % CdS и освещении пленки лампой дневного света. Точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация данных с помощью формулы (2).

ные кольца в ППК, микрокристаллы CdS в наночастицах и т.д.); они нерегулярно расположены в образце. Избыточные электроны, которые будут локализоваться на этих структурных элементах ( $D, F, G \dots$ ), могут “перепрыгивать” с одного элемента на другой во внешнем электрическом поле. В микротехнике проводимости основными параметрами являются вероятности  $w(X_i, Y_j)$  перехода заряда между разными элементами  $X_i$  и  $Y_j$  пленки ( $X, Y = D, F, G$ ) в электрическом поле. Полная вероятность  $w$  скачка электрона в направлении поля пропорциональна проводимости и представляется в виде суммы вероятностей переходов между различными типами элементов в композите:

$$w = \sum_{i,j} w(X_i, Y_j) = w(D, D) + w(D, F) + w(F, F) + \dots$$

Отсюда следует выражение для электрической проводимости сложного материала в виде суммы:

$$\sigma(T) = a_1\sigma_1(T) + a_2\sigma_2(T) + a_3\sigma_3(T) + \dots \quad (1)$$

Вклады в  $\sigma(T)$  отличаются разными зависимостями от  $T$  и соответствуют разным механизмам проводимости.

Формула (1) для проводимости формально отвечает параллельному расположению фазовых областей (проводимости складываются при параллельном соединении областей). Если некоторая реальная фаза в материале представлена многими изолированными областями, то все вероятности переходов для всех избыточных электронов в этих областях суммируются в один вклад с одной зависимостью от температуры. В композите ре-

альные области расположены хаотически. Поэтому в данной модели электропроводности нанокompозита рассматриваются эффективные фазовые области, проводимость в которых определяется из анализа температурной зависимости полной проводимости образца [13–16].

Предположив некоторую определенную температурную зависимость проводимости для той или иной фазы, можно аппроксимировать экспериментальную кривую  $\sigma(T)$  суперпозицией теоретических вкладов и в итоге получить информацию о механизмах электропроводности в образце. Мы предположили, что композит может содержать только три типа фаз, которые различаются по температурной зависимости проводимости:

1) фаза, подобная фазе неупорядоченного металла с проводимостью  $\sigma_1(T) = \sigma_{dm}$ , которая не зависит от температуры;

2) фаза неупорядоченного диэлектрика с проводимостью

$$\sigma_2(T) = \sigma_{n-cs}(T) \approx \sigma_0 \exp(-B/T^{0.25});$$

3) фаза, подобная по температурной зависимости металлу с проводимостью  $\sigma_3(T)$ , которая специальным образом зависит от температуры.

При измерениях в темноте в образцах обнаружены фазы типа 1 и 2. При измерении пленок нанокompозита с  $c \geq 11$  об. %, освещенных лампой дневного света, температурная зависимость проводимости свидетельствует о наличии в образце всех трех типов фаз: при низких температурах в электропроводности обнаружена зависимость  $\sigma_3(T)$ , характерная для металла, а при других температурах обнаружены вклады от других фаз.

*Металлический характер фотопроводимости нанокompозитов с большой концентрацией CdS.* Появление заметной фотопроводимости в нанокompозитах с  $c > 11$  об. % со вкладом металлического типа при низких температурах (рис. 3) – один из главных результатов данной работы. Экспериментальная температурная зависимость на рис. 3 аппроксимирована следующим уравнением:

$$\sigma(T), \text{ мкСм/см} = \frac{1.88}{0.1 + (T/90)^{2.35}} + 1.88 + 0.32 \times 10^{20} \exp(-180/T^{0.25}). \quad (2)$$

Первый вклад в формуле (2) – характерное для металлов поведение проводимости при низких температурах. Второй и третий вклады в (2) обусловлены фазами, подобными фазам неупорядоченного металла и неупорядоченного (некристаллического) диэлектрика соответственно. Ниже будут обсуждены два вопроса: почему фотопроводимость нанокompозита значительно больше темновой проводимости и почему при низких температурах фотопроводимость нанокompозита ведет себя при изменении температуры как прово-

димность металла: уменьшается с ростом температуры.

Сначала рассмотрим известные факты о наночастицах CdS и их расположении в композите. Каждая большая частичка CdS – полупроводник со щелью  $E_g \approx 2.5$  эВ между заполненными и свободными состояниями, которые образуют зоны. Данные об электронной структуре зон и величинах  $E_g$  для некоторых халькогенидов металлов (включая CdS) можно найти в работе [17]. Представления о зонах в очень малых частицах становятся условными в том смысле, что границы зон размываются, а в бывших запрещенных зонах энергии появляются заполненные и незаполненные уровни. При освещении пленки видимым светом, в котором содержится много фотонов с энергиями  $\hbar\omega \geq E_g \approx 2.5$  эВ, в каждой частичке CdS появляется заметное количество фотовозбужденных электронов.

С точки зрения зонной картины в ранее свободных зонах появляются фотовозбужденные электроны и электроны в зоне проводимости. В небольших частичках возникают фотовозбужденные электроны на ранее свободных уровнях. И в том, и в другом случае уменьшается работа выхода электрона из частицы CdS в матрицу-изолятор (поли-*n*-ксилилен). Чтобы электрон вышел из частицы в матрицу и принял участие в электропроводности композита, в частице CdS должны поглотиться другие фотоны, которые присутствуют при стационарном освещении пленки; это приведет к выходу электронов из наночастицы (внешний фотоэффект). Таким образом, в нанокompозите при фотоосвещении на границе наночастицы происходит разделение зарядов, и появляются частицы металлического типа (в наночастицах CdS становятся возможными электронная и “дырочная” проводимости), а в матрице поли-*n*-ксилилена появляются электроны, которые могут принимать участие в проводимости. Ниже будет показано, как это происходит.

Задача о металлических частицах (гранулах) в изоляторе обсуждалась в литературе как задача о гранулированном металле [8]. При концентрациях гранул меньше порога классической перколяции ( $c < 15.6$  об. %) гранулы не слипались в большой кластер макроскопических размеров, температурная зависимость проводимости определялась изолятором, расположенным между гранулами, и носила прыжковый характер как в модели Мотта с переменной длиной прыжка [8]. При  $c > 15.6$  об. % гранулы слипаются в большой кластер, и нанокompозит ведет себя как металл, так как электроны из одного электрода попадали на другой электрод, перемещаясь преимущественно по металлическому кластеру. По-видимому, мы имеем как раз такой случай; небольшое отличие в поро-

вых концентрациях может быть связано с неоднородным распределением наночастиц в композите.

Зависимость фотопроводимости  $\sigma(T)$ , приведенная на рис. 3 для пленки нанокompозита, была получена нами и для пленки CdS, сформированной в той же установке для синтеза без *n*-ксилилена, хотя проводимость была несколько меньше. При  $c = 100$  об. % проводимость при всех температурах была в  $\sim 3$  раза меньше, чем на рис. 3. Уменьшение проводимости с ростом  $c$  может происходить частично вследствие поглощения света в приповерхностных областях CdS (“эффект экранировки”). Кроме того, матрица ППК участвует в процессе переноса зарядов, которые появляются в ППК в результате фотоэффекта. Истинный механизм электропроводности и фотопроводимости нанокompозита и пленки CdS остается неясным. Можно только обозначить используемые понятия и представления.

Величина проводимости в нанокompозите остается небольшой при всех условиях. Сравним полученную нами зависимость (2) с экспериментально наблюдаемым поведением проводимости в металлах типа диспрозия. При низких температурах удельное сопротивление  $\rho$  редкоземельных металлов содержит два вклада [18]

$$\rho = \rho_0 + \text{const} T^n,$$

где  $n \approx 3$ . Эта зависимость того же типа, что и полученная нами в первом вкладе (2) при аппроксимации экспериментальных данных рис. 3 при  $n = 2.35$ . При  $T \approx 10$  К для диспрозия удельное сопротивление  $\rho = 5$  мкОм см [18], т. е. в  $10^{10}$  раз меньше, чем для нашего фотовозбужденного нанокompозита (см. рис. 3). Столь малая величина проводимости в нанокompозите обусловлена небольшим числом электронов, попавших в материал при освещении, и небольшими вероятностями прыжка электронов.

*Проводимость нанокompозитов с небольшой концентрацией CdS. Параметры модели Мотта.* При обсуждении результатов температурных измерений проводимости в темноте для материалов с неупорядоченной структурой нередко используют (см., например, [19, 20]) модель Мотта для прыжковой проводимости [9]. Предположим, что для  $\sigma_{n-cs}(T)$  выбрана зависимость прыжковой проводимости Мотта с переменной длиной прыжка в трехмерном случае:

$$\sigma^{\text{v.r.h.}}(T) = 1.07 \frac{e^2 \alpha v}{k B^2 T^{1/2}} \times \exp\left[-\frac{B}{T^{0.25}}\right], \quad (3)$$

( $1.07 = 27/8\pi$ ). Здесь  $e$  – заряд электрона,  $v$  – множитель с размерностью частоты,  $k$  – постоянная

Параметры Мотта, полученные для пленок нанокompозитов ППК + CdS с небольшим содержанием CdS ( $\nu = 10^{13}$ )

$c, \%$	$B, K^{0.25}$	$(\alpha a_0)\nu \times 10^{-11}, c^{-1}$	$\alpha a_0$	$N(E_F) \times 10^{-19}, cm^{-3} eV^{-1}$	$R$ (при 200 К), а.е.
2	80	15	0.15	4.9	53
5	80	14.7	0.147	4.6	54
8	80	9.6	0.096	1.3	83
10	80	9.4	0.094	1.2	85

Больцмана,  $\alpha$  – параметр убывания волновых функций локальных состояний у центра локализации. С учетом размерностей всех величин имеем

$$\sigma^{v.r.h.}(T), \frac{нСм}{см} = 375 \frac{(\alpha a_0)\nu}{B^2 T^{1/2}} \times \exp\left[-\frac{B}{T^{0.25}}\right], \quad (4)$$

где  $a_0$  – боровский радиус, а множитель 375 возник при обезразмеривании. Здесь  $(\alpha a_0)$  – безразмерный параметр,  $\nu$  взято в  $c^{-1}$ ,  $B$  – в  $K^{0.25}$ ,  $T$  – в К. При выводе (4) использовано соотношение:

$$\frac{1}{Ом см} = \frac{См}{см} \approx \frac{9 \times 10^{11}}{с}. \quad (5)$$

Соотношение (5) позволяет связать теоретические формулы, в которых проводимость дана в единицах частоты, с экспериментальными данными, в которых проводимость измерена в обратных Омах или Сименсах.

Рассмотрим параметры модели Мотта [9]. Из основного соотношения

$$B = B_0 \left( \frac{\alpha^3}{kN(E_F)} \right)^{1/4}, \quad B_0 = 2 \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{1/4} = 1.66$$

получаем плотность локализованных состояний  $N(E_F)$  для энергии Ферми:

$$N(E_F), cm^{-3} eV^{-1} = 5.95 \frac{(\alpha a_0)^3}{B^4} \times 10^{29}.$$

Средняя длина прыжка

$$R = \frac{0.375 B}{\alpha a_0 T^{0.25}} a_0$$

или  $\alpha R = 0.375 \frac{B}{T^{0.25}}.$

И, наконец, средняя энергия прыжка определяется формулой

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)}. \quad (6)$$

Значения параметров модели Мотта и механизм проводимости в матрице ППК. На рис. 1 показаны экспериментальные данные для пленок нанокompозита при малых концентрациях CdS и их аппроксимация формулой

$$\sigma(T) = Q + \sigma^{v.r.h.}(T), \quad (7)$$

где второй вклад дан формулой (4). Значения параметров Мотта, полученные из сопоставления (7) с данными рис. 1, приведены в таблице. Из экспериментальных данных можно оценить только два параметра:  $B$  и произведение  $(\alpha a_0)\nu$ . Остальные параметры Мотта вычислены при значении  $\nu = 10^{13}$ . При таких параметрах  $W(200 К) = 0.22$  эВ и  $\alpha R \approx 8$ . Поскольку параметры (например,  $R$ ) плохо коррелируют с микроструктурой нанокompозита, рассмотрим подробнее структуру полимерной матрицы.

Полимерные цепи ППК построены из фрагментов  $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ . Фенильное кольцо  $-C_6H_4-$  похоже по электронной структуре на молекулу бензола  $C_6H_6$ . Фенильные кольца в ППК – те структурные элементы, на которых могут появиться избыточные электроны при переносе заряда. Энергия аниона-резонанса  $C_6H_6^-$  на  $\sim 1.2$  эВ больше энергии исходной незаряженной молекулы  $C_6H_6$  (см. [21]). В матрице ППК избыточный электрон, который может прийти из электрода или наночастицы, находится на одном из фенильных колец и входит в состав аниона-резонанса, а затем совершает скачок в электрическом поле и оказывается на другом кольце. В газовой фазе нестабильные или временные анионы или резонансы имеют энергии, превышающие энергии основных состояний соответствующих нейтральных систем. Эти анионы распадаются с испусканием электрона. В конденсированной фазе анионы-резонансы участвуют в переносе заряда, так как “испущенный” электрон оказывается на другой молекуле среды в составе другого аниона-резонанса. Перенос электронов в среде из молекул зависит от расстояний между молекулами и их взаимных ориентаций, от их электронных поляриза- ций, дипольных моментов и т.д. [22–24]. ППК в нанокompозите находится в разных кристаллических модификациях, которые зависят от локальной температуры при синтезе и других факторов.

Исследование кристаллической структуры ППК показало [25], что расстояния между кольцами варьируются в пределах от 5.5 до 6.6 Å, причем возможны различные ориентации соседних колец.

Попробуем согласовать параметры модели Мотта с параметрами полимерной матрицы, по которой “прыгают” электроны. Уменьшим  $\nu$  и положим  $\nu = 3 \times 10^{12}$ . Тогда параметры таблицы изменятся: значения  $\alpha a_0$  увеличатся в 3.33 раза,  $N(E_F)$  – в 37 раз, а параметры  $R$  уменьшатся в 3.33 раза и станут равны 16 (для  $c = 2$  и 5) и 25 (для  $c = 8$  и 10). Величины  $W(200 \text{ K})$  и  $\alpha R$  не изменятся. Сами по себе полученные величины параметров разумны и не нарушают условия модели ( $\alpha R \gg 1$ ,  $W \gg kT$ ,  $\alpha a_0 < 1$  и значение  $N(E_F)$  не очень велико) [9, 19, 20]. При  $\nu = 3 \times 10^{12}$  нам удалось достичь некоторой корреляции моттовских параметров с параметрами микроструктуры нанокompозита. А именно, параметр  $R$  при малых  $c$  сопоставим с ближайшим расстоянием между фенильными кольцами в ППК:  $6.6 \text{ \AA} \approx 13a_0$ . Более того, выбранная частота  $\nu = 3 \times 10^{12}$ , по-видимому, соответствует частоте локальных переориентаций фенильных колец в ППК (при использовании других единиц энергии переориентаций или движений фенильных колец в ППК составляют  $100 \text{ см}^{-1}$  или  $144 \text{ K}$ ). Согласно [26, 27], в ППК при 140–185 K происходит тепловое заселение колебаний, связанных с локальной переориентацией фенильных колец. В этой области температур обнаружены процессы диэлектрической релаксации с максимумом потерь при 160 K (при измерениях на низкой частоте  $0.54 \text{ с}^{-1}$  и других частотах). Эти данные косвенно свидетельствуют о том, что частота локальных колебаний или движений колец может быть оценена как  $3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ .

Большого согласия параметров Мотта с параметрами материала нам не удалось добиться. Это произошло вследствие внутренней несогласованности условий модели Мотта. Для  $c \geq 11$  об. % полученные моттовские параметры неразумны (см. рис. 2), и они не приведены. Отметим, что при небольшом увеличении концентрации CdS в области перколяционного порога (сравните рис. 1б и 2) темновая проводимость увеличивается на несколько порядков величины, и ее температурная зависимость при больших температурах не описывается в модели Мотта с разумными параметрами (см. рис. 2).

*Представления о скачке электрона в модели Мотта.* Формула (3) для прыжковой проводимости в неупорядоченных средах была получена более 40 лет назад. Представления о процессах переноса электрона в среде всегда были довольно противоречивы и содержали много неясного. Используя ряд модельных представлений, Мотт [9]

получил формулу для проводимости с явной зависимостью от температуры типа

$$\sigma_{n-cs}(T) \propto \exp(-B/T^{0.25}). \quad (8)$$

Такая зависимость наблюдалась для многих веществ. Поэтому предложенная модель электронной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и представления этой модели получили широкую известность, а основные положения модели не подвергались сомнению. Между тем в ряде работ (см. [19, 20] и литературу там) было установлено, что для многих веществ с зависимостью (8) параметры модели Мотта либо не удовлетворяют условиям модели, либо никак не коррелируют с параметрами вещества.

Ситуацию несколько проясняют работы по избыточным и сольватированным электронам в молекулярных средах [22–24]. В них конкретно указаны локализованные состояния (анионы-резонансы), в которых находятся избыточные электроны в среде, и отмечено, что электроны могут совершать скачок только в пределах радиуса убывания волновой функции локализованного состояния, т.е. на ближайшее (либо следующее ближайшее) локализованное состояние. Так как радиус прыжка определен типом и взаимным расположением локализованных состояний, то модель переноса с переменной длиной прыжка нуждается в пересмотре. При обсуждении основных положений модели Мотта [9] проследим за основной идеей и не будем комментировать некоторые детали (введение уровня Ферми в веществе, где избыточные электроны локализованы, и т.п.).

Прыжковая проводимость в модели Мотта считается термически активированной. Предполагается, что скорость процесса определяется прыжком электрона из состояния  $A$  (с энергией ниже уровня Ферми) в состояние  $F$  (с энергией выше уровня Ферми), а вероятность перескока в единицу времени пропорциональна произведению трех множителей:

- 1) больцмановского фактора  $\exp(-W_{AF}/kT)$ , где  $W_{AF}$  – разность энергий двух состояний  $A$  и  $F$ ;
- 2) множителя  $\nu$ , который имеет размерность частоты;
- 3) фактора, зависящего от перекрывания локализованных волновых функций.

В итоге вероятность прыжка в единицу времени выглядит так

$$\nu \exp(-2\alpha R - W_{AF}/kT). \quad (9)$$

Прыжок электрона описан так же, как в термически активированной химической реакции. Например, для реакции образования молекулы GD из атомов G и D вероятность “слипания” атомов в молекулу определяется количеством “сближений” атомов в секунду (отсюда множитель  $\nu$ ) и больцмановским фактором  $\exp(-W_{GD}/kT)$ , где  $W_{GD}$  – вели-

чина барьера, который атомы должны преодолеть перед тем, как образовать молекулу GD. Таким образом, для скачка электрона в модели Мотта использованы те же представления, что и для скачка тяжелого атома через барьер перед химической реакцией.

Далее ход рассуждений таков [9]: для  $W_{AF}$  использовано выражение (6), – это важнейшая формула модели. В итоге в формуле (9) для вероятности в экспоненте появляются два слагаемых

$$-2\alpha R - \frac{W}{kT} = -2\alpha R - \frac{3}{kT4\pi N(E_F)R^3}. \quad (10)$$

Наибольшие значения (10) и вероятности (9) получаются при некотором значении  $R \propto T^{-0.25}$ . Экстремальное значение  $R$  с такой зависимостью от температуры легко найти, если приравнять нулю производную выражения (10) по  $R$ . В итоге получится формула для проводимости типа (8) или (3).

Формула (3) или (8) получена на основе противоречивых предположений о вероятности скачка (положения 1 и 2 описывают электрон как частицу классическую, а 3) – как квантовую). Тогда параметры формулы (3), найденные при сопоставлении с экспериментом, могут быть не согласованы с микроструктурой вещества, что и наблюдалось. Одна из первых попыток получить моттовские параметры была предпринята в [19] для полупроводниковых пленок, состоящих из атомов Ge, Si или Se. Для пленок из Si было найдено, что  $R \approx 0.2a_0$ ,  $\alpha \approx 40a_0^{-1}$ , что указывало на очень малую длину скачка и на очень малый, ни с чем не сопоставимый, радиус локализованных состояний. Для пленок CdS тоже отмечалось несоответствие параметров модели Мотта структурным параметрам вещества [20]. Авторы [19, 20] не комментировали свои и подобные результаты для других пленок. В настоящей работе проведен анализ модели Мотта и сделан вывод о необходимости новой теории, в которой учтена микроструктура среды, и электроны последовательно рассматриваются как квантовые частицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-33118, № 05-03-32896 и № 06-03-32287).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belleza J., Voliotis V., Grousson R. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 71. P. 2481.
2. *Brus L.E.* // Appl. Phys. A. 1991. V. 53. P. 465.
3. *Gammon D., Snow E.S., B.V. Shanabrook et al.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 3005.
4. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 264.
5. *Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 58.
6. *Клименко И.В., Криничная Е.П., Журавлева Т.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2287.
7. *Abeles B., Sheng P., Coutts M., Arie Y.* // Adv. Phys. 1975. V. 24. P. 407.
8. *Beloborodov I.S., Lopatin A.V., Vinokur V.M., Efetov K.B.* // Revs. Mod. Phys. 2007. V. 79. P. 469.
9. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1.
10. *Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссел, Р. Гленг.* М.: Сов. Радио, 1977. 94 с.
11. *Nikolaeva E.N., Ozerin S.A., Grigoriev E.I. et al.* // Mater. Sci. and Eng. 1999. № 8–9. P. 217.
12. *Zavyalov S., Pivkina A., Schoonman J.* // Solid State Ionics. 2002. V. 147. P. 415.
13. *Misurkin I.A., Titov S.V., Dejev M.M., Zhuravleva T.S.* // Synth. Met. 2001. V. 119. P. 459.
14. *Мисуркин И.А., Титов С.В., Деев М.М., Журавлева Т.С.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 356.
15. *Журавлева Т.С., Клименко И.В., Бибииков С.Б. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. С. 1912.
16. *Zavyalov S.A., Grigoriev E.I., Zavyalov A.S. et al.* // Int. J. Nanoscience. 2005. V. 4. P. 149.
17. *Fleszar A., Hanke W.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 045207.
18. *Тейлор К., Дарби М.* Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974. Гл. 5.
19. *Paul D.K., Mitra S.S.* // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. P. 1000.
20. *Günal I., Parlak M.* // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 1997. V. 8. P. 9.
21. *Izmaylov A.F., Shchegoleva L.N., Scuseria G.E. and Zaitsevskii A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3933.
22. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 2. С. 56.
23. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 2022.
24. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Там же. 2007. Т. 81. № 1. С. 74.
25. *Park S.-Y., Blackwell J., Chvalun S.N. et al.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 7845.
26. *Chung C., Sauer J.A.* // Polymer. 1970. V. 11. P. 454.
27. *Rigby S.J., Dew-Hughes D.* // Ibid. 1974. V. 15. P. 639.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:620.192.5

### СЖАТИЕ ГРАНУЛ НАНОПОРИСТЫХ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ ИСКЛЮЧЕНИЯ КРУПНЫХ ИОНОВ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИЗ ФАЗЫ ПОЛИМЕРА

© 2009 г. А. В. Пастухов\*, В. А. Даванков\*, М. П. Цюрупа\*,  
З. К. Блиникова\*, Н. Е. Кавалерская\*\*

\*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

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

E-mail: avpastukhov@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2008 г.

Методом дилатометрии на отдельных сферических гранулах исследована деформация нейтральных сверхсшитых полистирольных сорбентов и ионитов на основе стирол-дивинилбензолных сополимеров гелевого типа при их контакте с концентрированными растворами ряда минеральных электролитов: HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и LiCl. Обнаружено значительное сжатие набухших в воде сверхсшитых полистирольных матриц в концентрированных растворах, содержащих крупные ионы лития, сульфата и фосфата. Установлено, что величина объемной деформации сжатия коррелирует с размерами исключаемых гидратированных ионов. Эффект сжатия обусловлен различием в осмотическом давлении воды, заполняющей тонкие поры, и концентрированного раствора, заполняющего крупные поры. Сделан вывод, что не учитываемый ранее эксклюзионный эффект также должен оказывать влияние на степень ионного обмена и на объемные деформации стандартных ионообменных смол при их контакте с растворами различных электролитов.

Изучение деформационного поведения полимерных сорбентов и ионитов, подвергающихся в процессе эксплуатации значительному тепловому, механическому (при перепаде давлений в колонне) или осмотическому воздействию (при изменении состава контактирующей жидкости), является актуальным для длительного, эффективного и безопасного использования этих материалов в сорбционных и хроматографических технологиях.

В последние годы в качестве нового класса высокоэффективных сорбентов, как нейтральных, так и ионообменных, все шире используются сверхсшитые полистиролы [1]. Благодаря своей уникальной жесткой нанопористой структуре они проявляют исключительно высокую сорбционную емкость, сочетающуюся с высокими скоростями массообмена и легкостью регенерации. Сверхсшитые полистиролы резко отличаются от всех известных сетчатых полимеров гелевого и макропористого типов и своими необычными деформационными свойствами при механическом, тепловом или сольвентном воздействии [2–4].

Являясь высокоэффективными сорбентами по отношению к органическим соединениям, нейтральные сверхсшитые полистиролы оказались крайне перспективными и в процессах разделения неорганических солей, кислот и оснований, базирующихся на эксклюзии более крупных ионов из

наноразмерных пор сорбента. Действительно, гидратированные минеральные ионы могут достигать 0.8–0.9 нм в диаметре, а поры и каналы в матрице сверхсшитого полистирола имеют статистическое распределение по размерам с максимумом в области 2–3 нм [5]. Наличие выраженного ситового эффекта, т.е. недоступность наиболее тонких пор матрицы для некоторых минеральных ионов, обусловило создание и успешное развитие нового препаративного хроматографического метода – фронтальной эксклюзионной хроматографии электролитов [6, 7]. Так как, в отличие от ионного обмена, этот метод особенно перспективен при переработке концентрированных минеральных растворов, вопросы осмотической стабильности объема сорбента в колоннах приобретают особое значение.

В настоящей работе дилатометрическим методом изучены изменения объема нейтральных сверхсшитых полимеров при их контакте с концентрированными растворами неорганических электролитов. Впервые установлено, что эксклюзия крупных ионов из тонких пор сорбента вызывает контракцию гранулы за счет разности осмотических давлений в этих порах и во внешнем концентрированном растворе электролита. Для сравнения в тех же условиях испытаны и стандартные ионообменные сорбенты гелевой структуры, у которых объемные изменения на-

много более существенны, хотя и вызваны, в первую очередь, совершенно другими причинами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы сверхсшитые полистиролы, синтезированные по известной методике [8] на базе гранульных сополимеров стирола гелевого типа и содержащие в основном нанопоры, а также промышленный сорбент – сверхсшитый полистирол NN381 (“Purolite” Int. Великобритания). Для сравнения, исследовались иониты гелевого типа на основе стирол-дивинилбензолных сополимеров: сильноосновный анионит PCA433 (“Purolite” Int. Великобритания) в С1-форме и сульфокатионит КУ-2 × 8 (Россия) в Н-форме.

В качестве электролитов выбраны водные концентрированные растворы: HCl (34%, плотность – 1.169 г/см<sup>3</sup>), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%, плотность – 1.687 г/см<sup>3</sup>), NaOH (17%), NH<sub>4</sub>Cl (24.8%), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (44%), LiCl (39%).

Сверхсшитые полистиролы (ССП) получены реакцией сшивания набухших в дихлорэтаноле сополимеров стирола с дивинилбензолом (0.2, 0.57 и 0.5 мас. % ДВБ) бифункциональным кросс-реагентом – монохлордиметилэфиром – в количестве 1, 1.5 и 2 моля на 1 стирольный фрагмент, что обеспечивало формальную степень сшивания полистирола на 200, 300 и 400% (т.е. по 2, 3 и 4 мостика на один стирольный фрагмент полимерной цепи соответственно). Полимеры обозначены: CPS(0.2)-200E, CPS(0.6)-200E, CPS(1.4)-200E, CPS(0.5)-300E и CPS(0.5)-400E – в скобках приведено содержание ДВБ в исходном сополимере, остальные цифры означают формальную степень сшивания указанным эфиром (E). ССП сохраняют форму правильных сферических гранул диаметром 0.3–1.0 мм. Для введения воды в микропоры сверхсшитых полистиролов сухие образцы подвергали набуханию в этаноле до равновесного состояния, а затем промывали большим количеством воды (~10 л на 5 см<sup>3</sup> образца) в колонке с пористым дном в течение суток.

Кажущуюся внутреннюю удельную поверхность полимеров  $S_{in}$  определяли методом тепловой десорбции аргона с расчетами по методу БЭТ. Поглощение воды (весовое набухание, мл/г)  $a_s$  определяли по разности масс набухшей и сухой навески полимера, отнесенной к массе сухого полимера. Объем пор в сухом полимере ( $w$ ) рассчитан исходя из величин объемного и весового набухания и кажущейся плотности гранул ( $d_{ap}$ ) по методике [9].

Кажущуюся плотность  $d_{ap}$  сухих гранул с точностью 5–7% определяли из соотношения суммарного объема и массы 70–100 бездефектных гранул правильной сферической формы. Объем гранул рассчитывали по результатам измерения

под микроскопом диаметра каждой гранулы. Для каждого образца рассчитывали среднее значение плотности по данным для 3–4 серий измерений.

Для исследования механических свойств отбирались бездефектные гранулы правильной сферической формы, для которых отклонение от среднего значения диаметра, при многократных измерениях в различных проекциях под микроскопом, не превышало 0.3–0.5%. Для 150 гранул различных полимеров, использованных в экспериментах, средний диаметр составил  $615 \pm 50$  мкм (в набухшем состоянии). Модуль упругости набухших полимеров  $E_{sw}$  определяли по осевой деформации сжатия (до 5%) сферических гранул с использованием формулы расчета, приведенной в работе [10] (решение задачи Герца).

Максимальную деформацию набухания ( $e_{sw \max}$ ) полимеров определяли путем измерения под микроскопом МИН-8 диаметра сухой и набухшей гранулы. Для корректного определения диаметра набухшей гранулы она помещалась в кювету диаметром 20 мм с плоским дном, заполненную водой, так чтобы слой воды от верха гранулы до поверхности не превышал 1–2 мм (в этих условиях искажение размера гранулы диаметром ~600 мкм не превышало 2 мкм). Диаметр гранулы измерялся с точностью 2 мкм при использовании объектива “план” 9 × 0.2 и окуляр-микрометра МОВ-1-15<sup>x</sup> (ГОСТ 7865-56, фирма “ЛОМО”), калиброванного по объект-микрометру “линейка” длиной 1 мм с шагом 0.01 мм (фирма “PZO”, Польша). Для каждого типа полимера измеряли по 10–30 гранул и рассчитывали среднее значение  $e_{sw \max}$ .

$$e_{sw \max} = [(V_{sw \max} - V)/V] \times 100 = [(D_{sw \max}/D)^3 - 1] \times 100, \quad (1)$$

где  $D$ ,  $V$  – диаметр и объем сухой гранулы,  $D_{sw \max}$ ,  $V_{sw \max}$  – диаметр и объем гранулы максимально набухшей в воде.

Кинетика деформирования набухших в воде ионитов и сверхсшитых полистиролов изучена dilatометрическим методом на установке для термомеханических исследований полимеров УИП-70 (ЦКБ РАН). Образец-гранула правильной сферической формы диаметром от 0.6 до 0.7 мм, помещалась в специально выточенное сферическое углубление (радиус 1.0 мм, глубина 0.2 мм) в кварцевой пластине. После удаления избытка воды на пластину с образцом вводили порцию раствора электролита объемом ~0.02–0.03 мл, и при комнатной температуре начинали регистрировать кривую изменения размера гранулы. Для поддержания исходной концентрации электролита нанесенную каплю сразу удаляли и заменяли ее свежей порцией раствора, многократно повторяя эту операцию (5–10 раз) до прекращения процесса де-



Физические свойства сверхсжатых полистиролов и ионитов

Полимер	$d_{ap}$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{in}$ , м <sup>2</sup> /г	$E_{sw}$ , МПа	$a_s$ , мл/г	$e_{swmax}$ , %	$w$ , см <sup>3</sup> /г
CPS(0.2)-200E	0.74	1200	300–380	1.3	62 ± 3	0.43
CPS(0.6)-200E	0.71	1700	300–380	1.4	61 ± 7	0.53
CPS(1.4)-200E	0.76	1600	700–770	1.0	28 ± 4	0.62
CPS(0.5)-300E	0.74	1500	260–340	1.3	45 ± 4	0.70
CPS(0.5)-400E	0.83	1500	340–400	1.2	41 ± 2	0.73
NN381	0.65	1000	450–650	1.2	18 ± 3	0.95
KУ-2 × 8(H <sup>+</sup> )	1.51	–	80	1.0	105 ± 9	–
РСА433(СГ)	1.20	–	50	0.9	92 ± 4	–

формации гранулы. Автоматическая непрерывная регистрация изменений диаметра гранулы проводилась с помощью подвижного кварцевого штока, соединенного с емкостным датчиком прибора (и далее по электронной схеме с двухкоординатным самописцем) и микрометром часового типа (индикатор многооборотный “1МИГ”). Шток с полированным плоским торцом (диаметр 2.7 мм) касался образца с минимальной нагрузкой 0.5 г. Предварительно было установлено, что такая нагрузка не вызывает деформации полностью набухшей гранулы в области контакта со штоком. Изменение диаметра гранулы регистрировалось с точностью ±0.5 мкм. После проведения эксперимента гранулу промывали в потоке воды, высушивали (100°C, вакуум ~10–20 мм рт. ст. в течение 2–3 ч) и измеряли ее диаметр под микроскопом для последующего расчета деформации набухания  $e_{sw}$ . Экспериментальные кривые изменения диаметра гранулы  $\Delta D_{sw}$  во времени перестраивали в координатах объемной деформации  $e_{sw}$  от времени (за начало кривых принимали среднее значение  $e_{swmax}$ ):

$$e_{sw} = e_{swmax} - [((\Delta D_{sw} + D)/D)^3 - 1] \times 100. \quad (2)$$

Точность определения деформаций набухания, измеренных на приборе УИП-70: 2% (относительных) для небольших деформаций и 0.8% для больших деформаций (например,  $e_{sw} = 100 \pm 0.8\%$ ).

Основные физические свойства исследуемых полимеров приведены в таблице. Разброс измеряемых параметров для 10–30 гранул от среднего значения  $d_{ap}$ ,  $E_{sw}$ ,  $a_s$ ,  $e_{swmax}$ , составил 5, 10, 8, 5–17% соответственно.

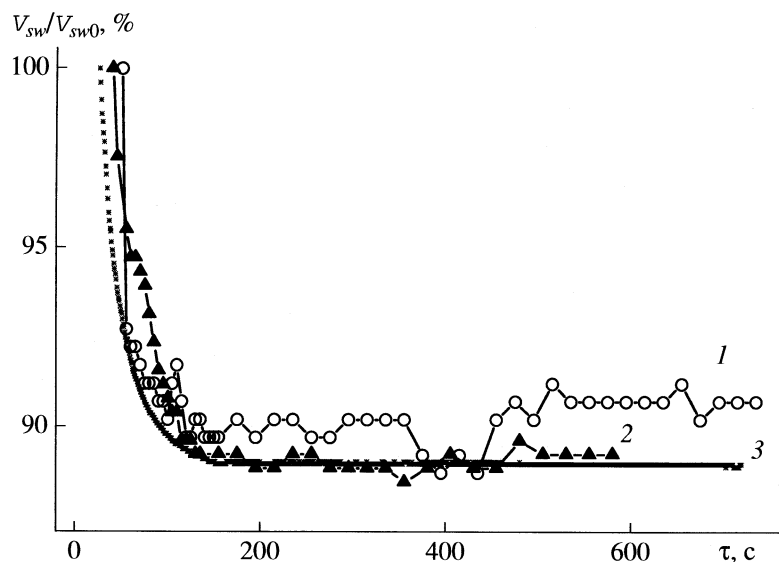
Для определения изменения диаметра набухшей гранулы при ее контакте с раствором электролита также использовали микроскопический метод [11, 12]. Образец помещали в кювету с раствором электролита и проводили фотографирование образца под микроскопом с интервалом 5 с. Фотографии обрабатывали компьютерной программой для измерения диаметра с последующим расчетом относительного объема гранулы  $V_{sw}/V_{sw0}$

(где  $V_{sw0}$  – объем гранулы в момент начала фотографирования, т.е. через ~20–40 с после ввода гранулы в раствор,  $V_{sw}$  – текущее значение объема).

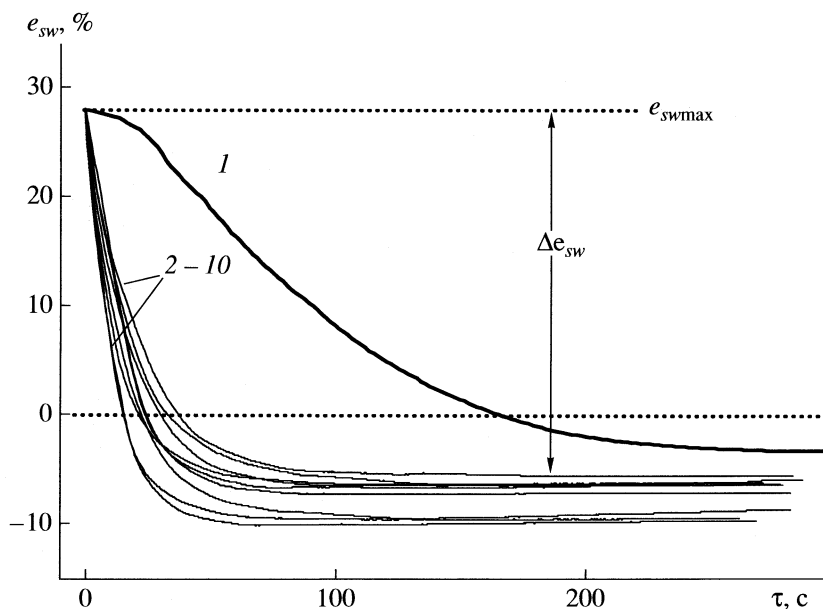
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Постановка данного исследования связана с разрабатываемым препаративным процессом разделения минеральных электролитов путем эксклюзионной хроматографии их концентрированных смесей на нейтральных нанопористых сверхсжатых полистирольных сорбентах [6, 7]. Ранее для переработки таких растворов использовались только ионообменные смолы. Их крупным недостатком являются значительные объемные изменения слоя сорбента в колонне при изменении ионной формы ионита и ионной силы внешнего раствора. Нейтральный полистирольный сорбент, не имеющий гидратируемых ионогенных групп, должен быть лишен этого недостатка. Однако, при переходе к высококонцентрированным растворам отдельных электролитов, например, 40%-ным растворам сульфата аммония в производстве азотного удобрения, все же наблюдалось некоторое уменьшение высоты сорбционного слоя. Выяснение причины этого явления требовало систематического исследования взаимодействия нанопористого нейтрального сорбента с концентрированными растворами электролитов.

Изменения объема гранул сульфокатионита КУ-2 × 8 при контакте с раствором  $(NH_4)_2SO_4$  изучены двумя способами – периодическим измерением диаметра гранул под микроскопом методом фоторегистрации [11, 12] и методом автоматической регистрации деформации гранулы с использованием прибора УИП-70, предназначенного для дилатометрических исследований. Анализируя экспериментальные кривые (рис. 1) следует констатировать, что точность непрерывной приборной регистрации изменений объема значительно выше. Кроме того, метод микроскопии не позволяет регистрировать деформационные процессы, проходящие с высокой скоростью. Поэтому для дальнейших исследований использовался



**Рис. 1.** Зависимости от времени относительного объема набухшей в воде сферы сульфокатионита КУ-2 × 8, контактирующей с 44% раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : 1 и 2 – по данным измерений диаметра сферы под микроскопом, 3 – автоматическая регистрация диаметра сферы на приборе УИП-70.



**Рис. 2.** Деформация сферы набухшего в воде полимера CPS(1.4)-200E, при высыхании на воздухе (1) и при контакте с 39% водным раствором LiCl (2–10). Для сухой гранулы  $e_{sw} = 0\%$ .

только более надежный метод автоматизированной дилатометрии.

Прежде всего, были проведены эксперименты по определению воспроизводимости результатов дилатометрических измерений для группы гранул одного и того же полимера (рис. 2). Установлено, что максимальный разброс текущих и конечных значений деформации составляет примерно 6% от абсолютной величины деформации. Так, для набухших в воде гранул CPS(1.4)-200E, помещенных

в 39%-ный раствор LiCl, конечное уменьшение относительного объема  $V_{sw}/V$  или деформации набухания  $e_{sw}$  составляет  $\Delta e_{sw} = 35 \pm 4\%$  (рис. 2).

#### *Осмотическая деформация нейтральных нанопористых полимеров*

Измерения объемных изменений набухших в воде гранул четырех сверхсшитых полимеров, отличающихся по содержанию ДВБ в исходном со-

полимере стирола (от 0.5 до 1.4%) и по количеству дополнительно образованных дифенилметановых мостиков (от 100 до 400%), а также промышленного сверхсшитого сорбента NN381, при их контакте с концентрированными растворами различных электролитов (рис. 3а–3д) дают богатую информацию. Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что деформация набухания гранулы может меняться очень значительно – уменьшаясь на 40% от исходного максимального значения набухания в воде (рис. 2, 3а), несмотря на то, что полимеры не содержат никаких полярных групп, которые могли бы изменять свою гидратацию при замене воды в их поровом пространстве на раствор электролита.

Все электролиты вызывают сжатие нейтрального полистирольного материала, кроме концентрированной соляной кислоты, которая всегда приводит к большему или меньшему увеличению деформации набухания гранул (на 2–7%). Это особое положение HCl можно объяснить тем, что, легко проникая в поры сорбента, она протонирует ароматические ядра полистирола. Действительно, ранее наблюдалось [6, 7], что концентрированная HCl (в отличие от разбавленной) способна накапливаться в фазе полимера, вплоть до коэффициента распределения  $k = 1.4$  (где  $k$  равно отношению равновесной концентрации HCl в водной фазе, находящейся внутри гранул сорбента, к ее концентрации во внешнем растворе). Появление заряда на полимерной матрице сорбента, естественно, способствует ее гидратации и увеличивает ее набухание. Фосфорная кислота не может проявлять такого же протонирования, так как это слабая кислота, к тому же не способная проникать в малые поры полимера.

Сравнение рис. 3а–3д показывает, что, как сама исходная величина набухания в воде для различных полимеров, так и характер их деформирования в растворах электролитов существенно различны. При этом максимальная деформация сжатия  $\Delta e_{sw}$  (рис. 2) не зависит от жесткости полимерной сетки, т.е. ее модуля упругости  $E_{sw}$  (в набухом состоянии). Так, например, набухший в воде полимер CPS(1.4)-200E, контактируя с растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , LiCl или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , уменьшается в объеме ( $V_{sw}/V$  или  $\Delta e_{sw}$ ) (см. рис. 3б) заметно интенсивнее остальных ССП (рис. 3а, 3в–3д), несмотря на то, что его модуль упругости 700–770 МПа больше в два раза (таблица). В то же время, промышленный сверхсшитый полимер NN381 с таким же повышенным модулем упругости отличается минимальным уменьшением относительного объема среди изученных образцов.

Также не просматривается никакой корреляции между величинами деформации  $\Delta e_{sw}$  какого-либо полимера и весовой или молярной концентрацией растворов различных электролитов (эти

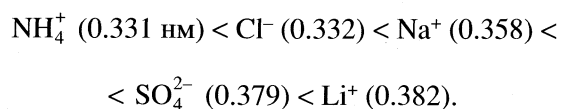
концентрации различны, так как брались близкими к пределу растворимости солей). Ионная сила растворов и осмотическое давление растворов также не играют решающей роли. Осмотическое давление растворов может быть рассчитано по уравнению [13]:

$$\Pi = RTvmW_A\phi/(1000V_A), \quad (3)$$

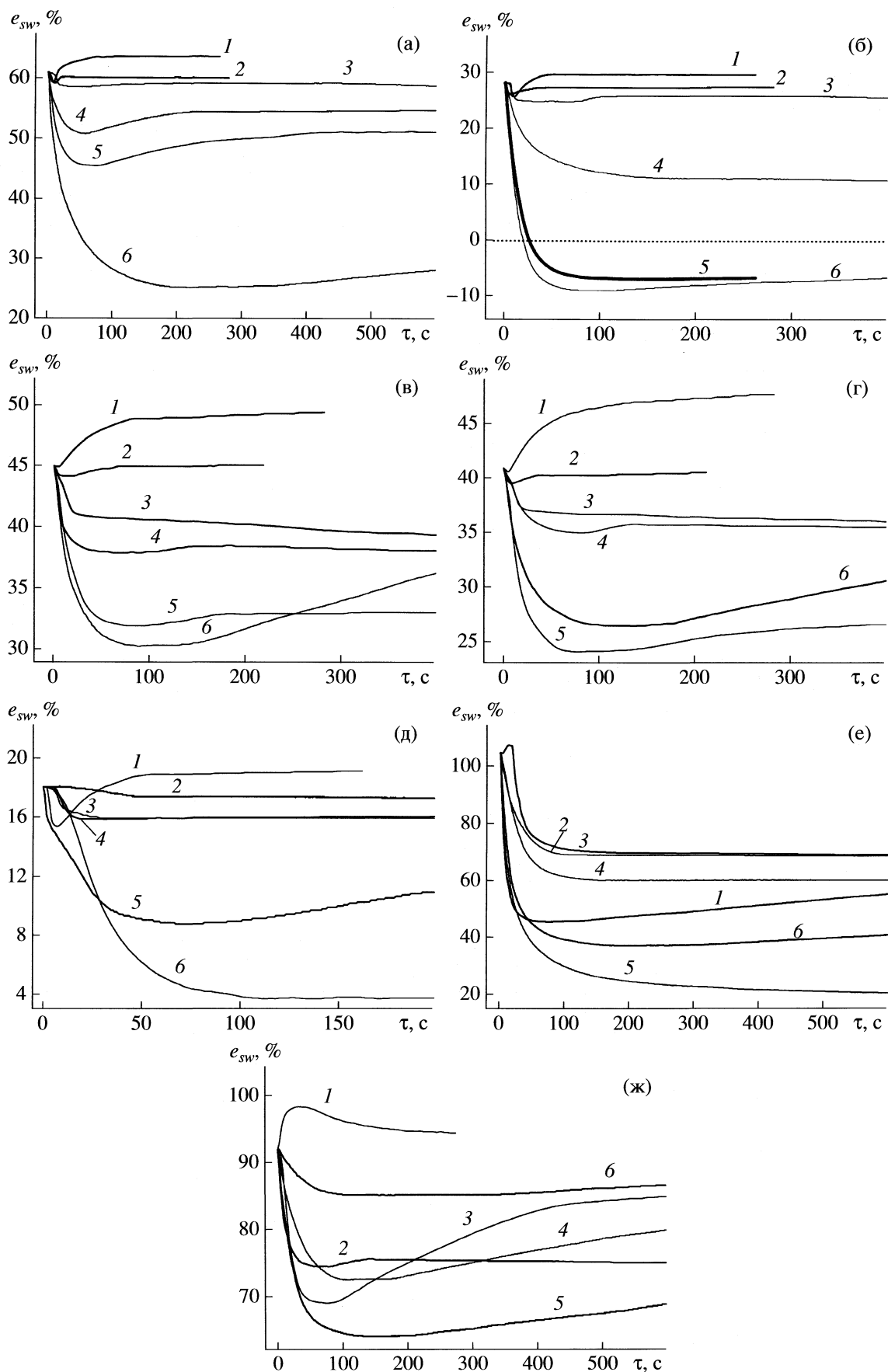
где  $W_A$  – молекулярная масса растворителя;  $V_A$  – парциальный молярный объем растворителя (для воды 18.01 см<sup>3</sup>/моль);  $\phi$  – молярный осмотический коэффициент [13];  $m$  – молярная концентрация электролита;  $v$  – число молей ионов, образованных из 1 моля электролита,  $R = 8.314$  Дж/(моль К),  $T = 298$  К. На каждом из рис. 3а–3д можно видеть, что деформации сжатия  $\Delta e_{sw}$  гранул при контакте с раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в несколько раз больше, чем для растворов NaOH или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , хотя эти растворы имеют близкие расчетные значения осмотического давления: 28.6, 33 и 29.6 МПа соответственно.

При всем многообразии наблюдаемых зависимостей их логичное и корректное объяснение, хотя и на качественном уровне, удастся выстроить с учетом размеров ионов, на которые диссоциируют изученные электролиты, и их соотношением с размерами пор сверхсшитой полимерной матрицы сорбента: чем крупнее ионы, тем большее сжатие полимерной сетки они вызывают. Такая интерпретация хорошо согласуется с накопленным опытом использования нейтральных сверхсшитых полистирольных сорбентов в разделении электролитов методом эксклюзионной хроматографии [6, 7, 14, 15]. Метод базируется на том явлении, что крупные ионы не попадают в тонкие поры сорбента и быстрее выносятся из колонки потоком воды, чем малые ионы, которые диффундируют в самые тонкие поры и надолго задерживаются в этих застойных зонах водной фазы.

Хорошо известно, что в водных растворах катионы и анионы электролитов гидратируются в разной степени и потому существенно различаются по своим размерам. Для используемых в данной работе электролитов, в зависимости от радиуса  $R_H$  в гидратированном состоянии, ионы располагаются в следующий ряд [16]:



Фосфат, гидрогенфосфат и дигидрогенфосфат ионы еще крупнее. Хотя эти значения радиусов ионов рассчитаны для разбавленных растворов и степень гидратации ионов в концентрированных растворах должна уменьшаться, все же в первом приближении можно предположить, что и для концентрированных растворов тенденция к увеличению размера ионов сохраняется в ряду от



$\text{NH}_4^+$  до  $\text{Li}^+$  и фосфатов. Ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , являясь частью водной фазы, могут появиться в любой точке порового пространства сорбента, если она доступна молекулам воды [14], и эксклюзионному эффекту не подвержены. При контактировании с растворами, содержащими ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ , объемные деформации сфер ССП минимальны (рис. 3а–3д). По-видимому, для электролитов с ионами таких малых размеров большая часть микропор изученных полимеров доступна и они свободно распределяются по всему объему водной фазы и порового пространства. Напротив, в соответствии с данными эксклюзионной хроматографии, значительному исключению из малых пор подвергаются катионы лития, сульфаты и фосфаты. Электролиты именно с этими ионами вызывают максимальное сжатие гранул сверхсшитых полимеров.

Нет сомнения в том, что деформационные процессы в сверхсшитых полистиролах, контактирующих с электролитами, связаны с эффектом эксклюзии крупных ионов из тонких пор матрицы. Принцип локальной электронейтральности требует, чтобы в таком случае из малых пор исключались и малые противоионы, такие как аммоний и натрий. В итоге получается, что малые поры заполнены только молекулами воды, тогда как крупные поры – концентрированным раствором электролита. Понятно, что осмотическое давление в этих двух частях единой водной фазы оказывается существенно различным. Эта разница, достигает нескольких десятков МПа. Она приводит к понижению давления воды в малых порах сорбента, “схлопыванию” малых пор и, как следствие, к заметной деформации сжатия  $\Delta e_{\text{сж}}$  всего сферического образца. Насколько нам известно, такой эффект обнаружен нами впервые. Впрочем, он может наблюдаться только на нанопористых материалах с достаточно подвижной структурой матрицы и относительно невысоким модулем упругости в набухшем состоянии, и сверхсшитый полистирол является первым материалом с такими уникальными характеристиками.

Несомненно, различное деформационное поведение сверхсшитых полимеров (рис. 3а–3д) объясняется различиями в их модулях упругости и распределении пор по размерам. Вместе с тем для всех ССП характерны определенные общие особенности деформационного поведения. В первых, обращает на себя внимание тот факт, что

в начальный момент контакта с концентрированным внешним раствором всегда наблюдается резкое сжатие гранулы. Затем гранула может вновь увеличиться в размерах или даже дополнительно набухнуть, как это имеет место в случае концентрированной  $\text{HCl}$ . Очевидно, контакт с концентрированным электролитом приводит к быстрому “осмотическому шоку”, когда давление воды в грануле резко падает, чтобы нивелировать разницу в осмотических давлениях внешних и внутренних областей гранулы, или, другими словами, чтобы выровнять активность воды в малых и больших порах. Для этого достаточно удалить из малых пор гранулы относительно небольшое количество воды. Затем, ионы электролита диффундируют в доступную им часть порового пространства, но это гораздо более медленный процесс по сравнению с передачей давления по непрерывной жидкой фазе. Примечательно, что выход на равновесные значения деформации происходит быстро в случае миграции малых ионов и достаточно медленно в случае миграции крупных ионов лития, сульфата и, особенно, фосфата. Кроме того, фосфорная кислота, медленно проникая в поры, вероятно вызывает частичное протонирование матрицы и ее медленное расширение. Поэтому выход на равновесную величину деформации в случае фосфорной кислоты особенно затягивается.

Во-вторых, примечательно, что в случае недоступности для электролита части порового пространства пониженное давление в этой части гранулы может сохраняться сколь угодно долго. Об этом свидетельствует тот факт, что объем деформированной гранулы может оказаться меньше объема сухой гранулы. Это особенно заметно для полимера CPS(1.4)-200E (см. рис. 2 и 3б), где отрицательная деформация приближается к 10%. Подобные отрицательные деформации микропористой полимерной матрицы наблюдались нами ранее при регистрации изменения размера набухшей гранулы в процессе ее высушивания от воды [17]. Отрицательное давление в микропорах при десорбции возникает за счет вогнутых менисков остаточной жидкой воды, что приводит к временному уменьшению размера гранулы с последующей релаксацией до равновесного состояния сухой гранулы. Начальная часть такой кривой представлена на рис. 2 (кривая 1).

В-третьих, для каждого отдельного полимера должна наблюдаться пропорциональность между величиной остаточной равновесной деформации и долей пор, оставшихся недоступными для элек-

**Рис. 3.** Деформация сферы набухших в воде полимеров: CPS(0.6)-200E (а), CPS(1.4)-200E (б), CPS(0.5)-300E (в), CPS(0.5)-400E (г), сорбента NN381 (д), сульфокатионита КУ-2  $\times 8(\text{H}^+)$  (е), анионита PCA433( $\text{Cl}^-$ ) (ж) при контакте с растворами электролитов: 1 –  $\text{HCl}$  (35% раствор), 2 –  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  (24.8%), 3 –  $\text{NaOH}$  (20%), 4 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (44%), 5 –  $\text{LiCl}$  (39%), 6 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%). В случае (б) толщина линии 5 соответствует ширине интервала допустимых отклонений по ординате с точностью 2%.

тролита, т.е. между “усадкой” изначально набухших в воде гранул и размером ионов электролитов (при равном осмотическом давлении сравниваемых электролитов). Действительно, на качественном уровне такая пропорциональность наблюдается. Уже по величине деформации сжатия на рис. 3а–3д можно судить о том, испытывает ли данный электролит эксклюзионный эффект на данном сорбенте и какие электролиты могут быть разделены на нем эксклюзионной хроматографией, а какие – нет. Чем больше различие в деформациях сорбента, тем лучше должно быть деление. Например,  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  должен хорошо отделяться как от  $\text{LiCl}$ , так и от  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , что отлично согласуется с экспериментом [6]. Однако, решение задачи количественной или полуколичественной оценки распределения пор по размерам путем измерения деформации гранул сорбента в различных электролитах требует проведения дополнительных исследований.

#### *Деформация ионообменных смол в растворах электролитов*

Наряду с нейтральными пористыми полистирольными сетками, воздействию концентрированными растворами электролитов были подвергнуты и некоторые типичные образцы ионообменных смол полистирольного типа, а именно промышленные сульфокатионит КУ-2  $\times$  8 на основе сополимера стирола с 8% ДВБ и высокоосновный анионит РСА-433. Они относятся к ионитам с умеренной шшивкой, и их влагосодержание в полностью набувшем состоянии приближается к таковому испытанных выше сверхсшитых полистирольных сорбентов. Однако, это относительно редкие полимерные сетки гелевого типа со значительно меньшим модулем упругости (таблица). В сухом состоянии эти сетки не обладают пористостью, но становятся проницаемыми для электролитов в набувшем состоянии. Иониты достаточно резко меняют свой объем при обмене противоионов и при изменении ионной силы внешнего раствора. Это явление существенно осложняет практическое использование ионитов в колоннах. Оно хорошо и подробно исследовано [18] и поэтому не будет обсуждаться здесь в деталях.

Из представленных на рис. 3е, 3ж кривых развития деформаций сжатия гранул ионитов в концентрированных растворах электролитов видно, что объемные изменения у ионитов существенно более значительны, чем у сверхсшитых полимеров: иониты могут терять более половины содержащейся в них воды, так, например для КУ-2  $\times$  8 деформация набухания снижается от 105 в воде до 20% в растворе  $\text{LiCl}$  (кривая 5 на рис. 3е). Кроме смены противоиона, громадную роль здесь играет изменение гидратации и фиксированных ионов, и противоионов при увеличении концентрации внешнего рас-

створа. Анионит РСА-433 имеет более частую полимерную сетку, чем катионит КУ-2  $\times$  8 и потому релаксационные процессы при диффузии солей внутрь гранул протекают медленнее (рис. 3ж).

Особенно сильные деформации наблюдаются для 39%-ного раствора  $\text{LiCl}$ , для которого ионная сила раствора особенно высока; кроме того, значительная эксклюзия крупного иона лития из фазы полимера не может не вызывать дополнительного сжатия гранулы за счет переноса молекул воды во внешний концентрированный электролит, как это рассмотрено выше для нанопористых нейтральных полимеров. Вклад эксклюзии в поведение ионитов ранее не рассматривался и не учитывался, но он четко продемонстрирован нами методом эксклюзионной хроматографии в одной из последних публикаций [6]. Этот эффект несомненно должен приниматься во внимание, например, при рассмотрении влияния степени шшивки каркаса на термодинамические параметры ионного обмена.

Таким образом, при исследовании методом объемной дилатометрии набухших в воде нейтральных сверхсшитых полистиролов установлено, что при их контакте с концентрированными растворами электролитов исключение крупных ионов из наиболее тонких пор матрицы сопровождается заметным сжатием самой матрицы. Деформация сжатия обусловлена понижением давления воды в тонких порах вследствие миграции воды в ту часть водной фазы, где концентрация электролита существенно выше.

Дилатометрический метод исследования позволяет выявить среди серии сверхсшитых полистиролов материалы с повышенным содержанием нанопор радиусом  $<0.4\text{--}0.5$  нм. Такие сверхсшитые сорбенты должны проявлять наибольшую селективность в развиваемом препаративном методе разделения электролитов методом эксклюзионной хроматографии, а также в процессах сорбции соединений с малыми размерами молекул.

Обращено внимание на необходимость учета эксклюзионных эффектов при изучении межфазных равновесий в ионообменных системах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hypersol-Macronet™ Sorbent Resins. Purolite Technical Bulletin. The Purolite Company, UK. 1995. P. 11.
2. Pastukhov A.V., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // J. Polymer. Sci. Part B: Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 2324.
3. Davankov V.A., Pastukhov A.V., Tsyurupa M.P. // Ibid. 2000. V. 38. P. 1553.
4. Пастухов А.В., Даванков В.А., Сидорова Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 3. С. 467.
5. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // React. Funct. Polymers. 2006. V. 66/7. P. 768.

6. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А. // Хроматография на благо России / Под ред. А.А. Курганова. М.: ИФХ РАН. Изд. Группа "Граница", 2007. 687 с.
7. Даванков В.А., Цюрупа М.П., Блинникова З.К. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 519.
8. Tsyurupa M.P., Volynskaya A.I., Belchich L.A., Davankov V.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 685.
9. Марцинкевич Р.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А., Солдатов В.С. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. А20. № 5. С. 1061.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В 10-ти т. Т. VII. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
11. Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления // Патент РФ № 228250. 29.04.2005. БИ. 2006. № 44. 27.08.06.
12. Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 10. С. 1028.
13. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
14. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1087. P. 3.
15. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // Ibid. 2006. V. 1136. P. 118.
16. Nightingale E.R. // J. Phys. Chem. V. 63. 1959. P. 1381.
17. Пастухов А.В., Даванков В.А. // Докл. АН. 2006. Т. 410. № 6. С. 767.
18. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 536.7: 543.544

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ СУММАРНОЙ  
ПОЛЕЗНОЙ РАБОТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СТУПЕНЕЙ ИДЕАЛЬНОГО  
КАСКАДА**

© 2009 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

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

E-mail: boysoft@orc.ru

Поступила в редакцию 21.01.2008 г.

Предложен термодинамический подход к интерпретации суммарной полезной работы разделения ступеней (элементов) идеального каскада. Дана оценка совершаемой работы и наименьшей энергии, которую необходимо затратить при разделении компонентов бинарного идеального раствора произвольного состава в идеальном каскаде.

В общей теории разделения каскады, обладающие оптимальными свойствами, называются идеальными [1]. Условием построения идеального каскада является соотношение

$$\beta = \alpha^{1/2},$$

где  $\beta$  и  $\alpha$  – степень и коэффициент разделения в каждом элементе каскада [1]. В режиме постоянства давления  $p$  и температуры  $T$  давление, температура и концентрации фракций, составляющих питание ступеней идеального каскада, равны, и при их объединении не происходит возрастания энтропии [1, 2], т.е. нет необходимости затрачивать дополнительную энергию при разделении смеси. Объем идеального каскада минимален [1], а профиль его секций при достаточно большом числе ступеней напоминает Эйфелеву башню [2]. Идеальный каскад является образцом для создания реальных систем непрерывного разделения [1–4].

Наиболее распространенная оценка работы разделения идеального каскада основывается на представлении о разделительном потенциале или функции ценности [1, 2]. По данным [1, 2] работа разделения следует из уравнения

$$W_K = q_p \Phi(x_p) + q_\omega \Phi(x_\omega) - q_0 \Phi(x_0),$$

где  $q_0$ ,  $q_p$  и  $q_\omega$  – количества молей исходной смеси и полученных фракций;  $x_0$ ,  $x_p$  и  $x_\omega$  – концентрации,  $\Phi(x)$  – разделительный потенциал или функция ценности Дирака–Пайерлса [1]. В расширенном виде можно написать [1–5]

$$W_K = q_p(2x_p - 1) \ln \frac{x_p}{1 - x_p} + q_\omega(2x_\omega - 1) \ln \frac{x_\omega}{1 - x_\omega} - q_0(2x_0 - 1) \ln \frac{x_0}{1 - x_0} =$$

$$= \tilde{B}_0 \left[ \frac{\tilde{B}_1}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0} + \frac{\tilde{B}_2}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0} \right] + \tilde{A}_0 \left[ \frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0} + \frac{\tilde{A}_2}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0} \right],$$

где  $\tilde{A}_0$  и  $\tilde{B}_0$  – количества молей компонентов А и В в исходной смеси;  $\tilde{A}_1$  и  $\tilde{B}_1$  – количества молей разделяемых компонентов в одной фракции,  $\tilde{A}_2$  и  $\tilde{B}_2$  – в другой фракции. Соответственно имеем равенства

$$q_0 = \tilde{A}_0 + \tilde{B}_0, \quad q_p = \tilde{A}_1 + \tilde{B}_1, \quad q_\omega = \tilde{A}_2 + \tilde{B}_2, \\ x_0 = \tilde{B}_0/(\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0), \quad x_p = \tilde{B}_1/(\tilde{A}_1 + \tilde{B}_1), \\ x_\omega = \tilde{B}_2/(\tilde{A}_2 + \tilde{B}_2).$$

Разделительный потенциал широко используется [1–4], однако необходимое термодинамическое обоснование суммарной работы разделения ступеней идеального каскада, в котором энтропия при объединении фракций на входе каждой ступени не возрастает [1, 2], отсутствует [4].

С учетом изложенного выше и данных [5–7] большой интерес [6] представляет термодинамическая интерпретация полезной работы разделения и наименьшей энергии, которую необходимо затратить при разделении компонентов смеси. Цель настоящего исследования состоит в термодинамической оценке суммарной полезной работы ступеней идеального каскада, совершаемой при разделении компонентов бинарного идеального раствора произвольного состава с заданным и постоянным значением коэффициента  $\alpha$ .

Рассмотрим в качестве примера изображенный на рис. 1 каскад [1–5], состоящий из семи ступеней



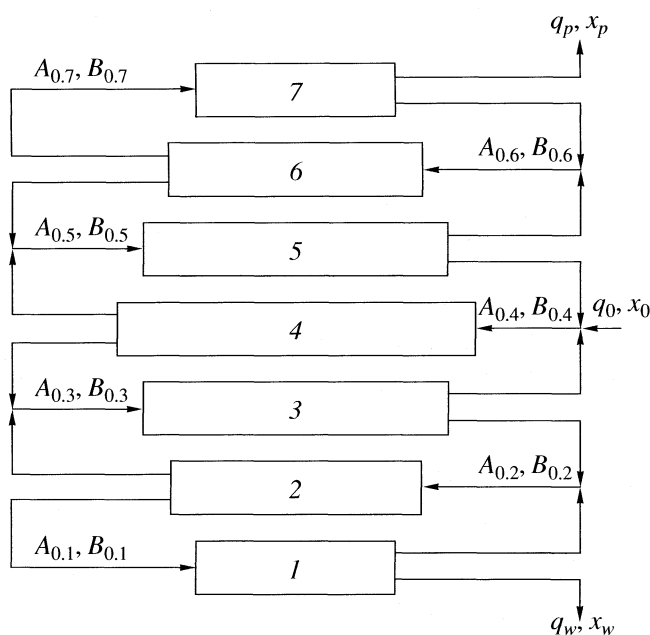


Рис. 1. Схема каскада.

пеней разделения и двух равноценных секций – концентрирования и извлечения [1, 5]. Процесс непрерывного разделения компонентов А и В смеси в каскаде интерпретируется в [8] как бесконечное множество импульсных вводов  $q_0$  молей исходной смеси с концентрацией  $x_0$ . На выходе каскада, функционирующего в установившемся режиме, имеем соответственно две фракции: одна – обогащенная компонентом В ( $q_p, x_p$ ) и другая – обедненная компонентом В ( $q_w, x_w$ ).

Произвольная ступень каскада показана на рис. 2. На ступень поступает  $q$  молей смеси с концентрацией  $x$ , а выходят две фракции: одна – частично обогащенная компонентом В ( $q', x'$ ) и другая – частично обедненная компонентом В ( $q'', x''$ ). Термодинамический эффект разделения заключается в изменении (уменьшении) энтропии смешения компонентов разделяемой смеси [1]. Гипотетическая модель ступени равновесного (квазистатического) разделения компонентов идеального газового раствора, соответствующая этому изменению энтропии, аналогична описанной в [9] и отличается от варианта, предложенного [7], лишь тем, что в ней фракции выделяются при давлении, равном давлению исходной смеси. Разность энтропий смешения компонентов исходной смеси и выделенных фракций следует с учетом [1, 10] и данных [7, 11] из уравнений

$$\Delta S_{см, \alpha} = R \{ q' [x' \ln x' + (1 - x') \ln (1 - x')] + q'' [x'' \ln x'' + (1 - x'') \ln (1 - x'')] - q [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)] \} =$$

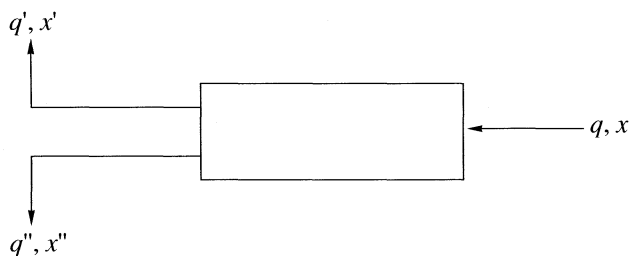


Рис. 2. Ступень каскада.

$$= R \left\{ B_0 \left[ \frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{\theta} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{1 - \theta} \right] + A_0 \left[ \frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{\theta} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{1 - \theta} \right] \right\},$$

где  $A_0$  и  $B_0$  – количество молей компонентов А и В в смеси, поступающей на ступень,  $A_1$  и  $B_1$  – количества молей разделяемых компонентов в одной фракции,  $A_2$  и  $B_2$  – в другой. Соответственно имеем

$$q = A_0 + B_0, \quad q' = A_1 + B_1, \quad q'' = A_2 + B_2,$$

$$x = B_0 / (A_0 + B_0), \quad x' = B_1 / (A_1 + B_1),$$

$$x'' = B_2 / (A_2 + B_2),$$

$$\theta = \frac{q'}{q} = \frac{x - x''}{x' - x''} = \frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0},$$

$$1 - \theta = \frac{q''}{q} = \frac{x' - x}{x' - x''} = \frac{A_2 + B_2}{A_0 + B_0}.$$

Здесь  $\theta$  – степень деления фракций [1, 2].

Коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$ , характеризующие элементарный эффект разделения, определяются из уравнений

$$\alpha = \frac{x' / (1 - x')}{x'' / (1 - x'')} = \frac{B_1/B_0 / (1 - B_1/B_0)}{A_1/A_0 / (1 - A_1/A_0)} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2},$$

$$\beta = \frac{x' / (1 - x')}{x / (1 - x)} = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}.$$

Отсюда

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta) / (\alpha - 1),$$

$$B_2/B_0 = 1 - B_1/B_0 = (\beta - 1) / (\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta) / [\beta(\alpha - 1)],$$

$$A_2/A_0 = 1 - A_1/A_0 = \alpha(\beta - 1) / [\beta(\alpha - 1)],$$

$$\theta = \frac{1}{\beta} \frac{A_0 + \beta B_0 \alpha - \beta}{A_0 + B_0 \alpha - 1}, \quad 1 - \theta = \frac{1}{\beta} \frac{\beta B_0 + \alpha A_0 \beta - 1}{A_0 + B_0 \alpha - 1},$$

$$\beta - 1 = \frac{(\alpha - 1)(1 - \theta)}{1 + \theta(\alpha - 1)(1 - x')}$$

При  $\beta = \alpha^{1/2}$  получим

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$\theta = \frac{A_0 + \alpha^{1/2} B_0}{A_0 + B_0} \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1},$$

$$1 - \theta = \frac{A_0 \alpha^{1/2} + B_0}{A_0 + B_0} \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}.$$

Оценка полезной работы разделения ступени при  $A_0 = B_0$  и  $\beta = \alpha^{1/2}$  приводит [7, 8] к известному уравнению

$$W_T^* = T\Delta S_{\text{см}, \alpha} = (A_0 + B_0)RT \times \\ \times \left[ \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right].$$

При  $A_0 = B_0 = 1$  и  $\alpha \rightarrow \infty$  имеем  $W_T^* \rightarrow 2RT \ln 2$ , т.е. мы приходим к известному результату [12], который получают при полном равновесном разделении и последующем обратимом смешении одинаковых количеств идеальных газов в условиях постоянства  $p$  и  $T$  [12–14]. В общем случае, при конечном значении  $\alpha$  и  $\beta = \alpha^{1/2}$ , имеем

$$W_{T,N}^* = RT \left\{ B_{0,N} \left[ \frac{B_{1,N}}{B_{0,N}} \ln \frac{B_{1,N}/B_{0,N}}{\theta_N} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{B_{2,N}}{B_{0,N}} \ln \frac{B_{2,N}/B_{0,N}}{1 - \theta_N} \right] + A_{0,N} \left[ \frac{A_{1,N}}{A_{0,N}} \ln \frac{A_{1,N}/A_{0,N}}{\theta_N} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{A_{2,N}}{A_{0,N}} \ln \frac{A_{2,N}/A_{0,N}}{1 - \theta_N} \right] \right\} = \\ = RT \left\{ B_{0,N} \left[ \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{(A_{0,N} + B_{0,N})\alpha^{1/2}}{A_{0,N} + B_{0,N}\alpha^{1/2}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{A_{0,N} + B_{0,N}}{A_{0,N}\alpha^{1/2} + B_{0,N}} \right] + \right. \\ \left. + A_{0,N} \left[ \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{A_{0,N} + B_{0,N}}{A_{0,N} + B_{0,N}\alpha^{1/2}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{(A_{0,N} + B_{0,N})\alpha^{1/2}}{A_{0,N}\alpha^{1/2} + B_{0,N}} \right] \right\},$$

где  $N$  – номер ступени идеального каскада.

По данным [5] равенству  $\beta = \alpha^{1/2}$  отвечают соотношения

$$\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2} = \frac{x_p}{1 - x_p} \frac{x_0}{1 - x_0} = \\ = \frac{x_0}{1 - x_0} \frac{x_\omega}{1 - x_\omega} = \alpha^{(N+1)/4},$$

где  $N$  – число ступеней разделения (при  $N = 7$  получим  $\tilde{\alpha}^{1/2} = \alpha^2$ ). Коэффициенты  $\tilde{\alpha}$  и  $\tilde{\beta}$  следуют из уравнений

$$\tilde{\alpha} = \frac{x_p}{1 - x_p} \frac{x_\omega}{1 - x_\omega} = \\ = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0} \frac{1 - \tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{1 - \tilde{A}_1/\tilde{A}_0} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{A}_1}{\tilde{B}_2/\tilde{A}_2}, \\ \tilde{\beta} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}.$$

При  $\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2}$  имеем [5]

$$\tilde{B}_1/\tilde{B}_0 = \tilde{A}_2/\tilde{A}_0 = \tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1), \\ \tilde{B}_2/\tilde{B}_0 = \tilde{A}_1/\tilde{A}_0 = 1/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1), \\ \tilde{\theta} = \frac{\tilde{A}_0 + \tilde{\alpha}^{1/2} \tilde{B}_0}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} = \frac{q_p}{q_0}, \\ 1 - \tilde{\theta} = \frac{\tilde{A}_0 \tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} = \frac{q_\omega}{q_0}, \\ W_K = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}.$$

Принимая во внимание приведенные выше уравнения для ступени и каскада, проведем термодинамическую оценку суммарной полезной работы ступеней идеального каскада, в котором температура, давление и концентрации фракций, составляющих питание ступеней, равны, и при их объединении не происходит возрастания энтропии [1, 2]. В соответствии с принятыми обозначениями и схемой, приведенной на рис. 1, для седьмой ступени каскада имеем

$$A_{1,7} + B_{1,7} = q_p,$$

$$B_{1,7}/(A_{1,7} + B_{1,7}) = x_p, \quad A_{1,7}/(A_{1,7} + B_{1,7}) = 1 - x_p,$$

$$B_{1,7}/A_{1,7} = x_p/(1 - x_p) =$$

$$= (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0)\alpha^{(7+1)/4} = (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0)\alpha^2,$$

где

$$A_{1,7} = A_{0,7}/(\alpha^{1/2} + 1) = q_p / \left( 1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2 \right),$$

$$B_{1,7} = B_{0,7} \alpha^{1/2} / (\alpha^{1/2} + 1) = q_p \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2 / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right).$$

Отсюда

$$A_{0,7} = q_p (\alpha^{1/2} + 1) / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right) = q_0 \frac{\alpha^{1/2} + 1}{(1 + \tilde{B}_0/\tilde{A}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$B_{0,7} = q_p \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^{3/2} (\alpha^{1/2} + 1) / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right) = q_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1)(\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha^{3/2}}{(1 + \tilde{B}_0/\tilde{A}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$W_{T,7}^* = \frac{q_0 RT}{1 + \tilde{B}_0/\tilde{A}_0} \left[ \frac{\alpha^2 \tilde{B}_0/\tilde{A}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{(\alpha^{3/2} \tilde{B}_0/\tilde{A}_0 + 1) \alpha^{1/2}}{\alpha^2 \tilde{B}_0/\tilde{A}_0 + 1} + \frac{\alpha^{3/2} \tilde{B}_0/\tilde{A}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{\alpha^{3/2} \tilde{B}_0/\tilde{A}_0 + 1}{(\alpha \tilde{B}_0/\tilde{A}_0 + 1) \alpha^{1/2}} + \frac{1}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{\alpha^{3/2} \tilde{B}_0/\tilde{A}_0 + 1}{\alpha^2 \tilde{B}_0/\tilde{A}_0 + 1} + \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{\alpha^{3/2} \tilde{B}_0/\tilde{A}_0 + 1}{\alpha \tilde{B}_0/\tilde{A}_0 + 1} \right].$$

Для первой ступени каскада по аналогии можно найти

$$A_{0,1} = q_\omega (\alpha^{1/2} + 1) \frac{\tilde{A}_0}{\tilde{B}_0} \alpha^{3/2} / \left(1 + \frac{\tilde{A}_0}{\tilde{B}_0} \alpha^2\right) = q_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1) \alpha^{3/2} \tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{(1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$B_{0,1} = q_\omega (\alpha^{1/2} + 1) / \left(1 + \frac{\tilde{A}_0}{\tilde{B}_0} \alpha^2\right) = q_0 \frac{\alpha^{1/2} + 1}{(1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$W_{T,1}^* = \frac{q_0 RT}{1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0} \left[ \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha^{3/2} \tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{1 + \alpha \tilde{A}_0/\tilde{B}_0} + \frac{1}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha^{3/2} \tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{1 + \alpha^2 \tilde{A}_0/\tilde{B}_0} + \frac{\alpha^{3/2} \tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha^{3/2} \tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{(1 + \alpha \tilde{A}_0/\tilde{B}_0) \alpha^{1/2}} + \frac{\alpha^2 \tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{(1 + \alpha^{3/2} \tilde{A}_0/\tilde{B}_0) \alpha^{1/2}}{1 + \alpha^2 \tilde{A}_0/\tilde{B}_0} \right].$$

С учетом равенств

$$\frac{B_{1,7}}{A_{1,7}} = \frac{B_{0,7}}{A_{0,7}} \alpha^{1/2} = \frac{B_{1,6}}{A_{1,6}} \alpha^{1/2} = \frac{x'_6}{1 - x'_6} \alpha^{1/2} = \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2$$

для шестой ступени каскада имеем

$$A_{1,6} + B_{1,6} = A_{0,7} + B_{0,7},$$

$$A_{1,6}/B_{1,6} = (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha^{3/2},$$

где

$$A_{1,6} = A_{0,6} / (\alpha^{1/2} + 1) = q_p (\alpha^{1/2} + 1) / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right),$$

$$B_{1,6} = B_{0,6} \alpha^{1/2} / (\alpha^{1/2} + 1) = q_p (\alpha^{1/2} + 1) \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^{3/2} / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right).$$

Отсюда

$$A_{0,6} = q_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2}{(1 + \tilde{B}_0/\tilde{A}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$B_{0,6} = q_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 \alpha \tilde{B}_0/\tilde{A}_0}{(1 + \tilde{B}_0/\tilde{A}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$W_{T,6}^* = \frac{q_0 RT}{1 + \tilde{B}_0/\tilde{A}_0} \times \left[ \frac{(\alpha^{1/2} + 1) \alpha^{3/2} \tilde{B}_0/\tilde{A}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{(1 + \alpha \tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha^{1/2}}{1 + \alpha^{3/2} \tilde{B}_0/\tilde{A}_0} + \frac{(\alpha^{1/2} + 1) \alpha \tilde{B}_0/\tilde{A}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha \tilde{B}_0/\tilde{A}_0}{(1 + \alpha^{1/2} \tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha^{1/2}} + \frac{\alpha^{1/2} + 1}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha \tilde{B}_0/\tilde{A}_0}{1 + \alpha^{3/2} \tilde{B}_0/\tilde{A}_0} + \frac{(\alpha^{1/2} + 1) \alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha \tilde{B}_0/\tilde{A}_0}{1 + \alpha^{1/2} \tilde{B}_0/\tilde{A}_0} \right].$$

Для второй ступени каскада по аналогии можно получить

$$A_{0,2} = q_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 \alpha \tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{(1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$B_{0,2} = q_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2}{(1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$W_{T,2}^* = \frac{q_0 RT}{1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0} \left[ \frac{(\alpha^{1/2} + 1) \alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha \tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{1 + \alpha^{1/2} \tilde{A}_0/\tilde{B}_0} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\alpha^{1/2} + 1}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{1 + \alpha^{3/2} \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0} + \\
& + \frac{(\alpha^{1/2} + 1) \alpha \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{(1 + \alpha^{1/2} \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0) \alpha^{1/2}} + \\
& + \frac{(\alpha^{1/2} + 1) \alpha^{3/2} \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{(1 + \alpha \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0) \alpha^{1/2}}{1 + \alpha^{3/2} \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0} \Big].
\end{aligned}$$

Далее, учитывая равенства

$$\frac{B_{1,6}}{A_{1,6}} \alpha^{1/2} = \frac{B_{0,6}}{A_{0,6}} \alpha = \frac{B_{1,5}}{A_{1,5}} \alpha = \frac{x'_5}{1 - x'_5} \alpha = \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2$$

и уравнения

$$\begin{aligned}
A_{1,5} + B_{1,5} &= A_{0,6} + B_{0,6} - A_{2,7} - B_{2,7} = \\
&= A_{0,6} + B_{0,6} - A_{1,7} \alpha^{1/2} - B_{1,7} / \alpha^{1/2},
\end{aligned}$$

$$B_{1,5} / A_{1,5} = (\tilde{B}_0 / \tilde{A}_0) \alpha,$$

$$A_{1,5} = A_{0,5} / (\alpha^{1/2} + 1) = q_p (\alpha + \alpha^{1/2} + 1) \Big/ \left( 1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2 \right),$$

$$\begin{aligned}
B_{1,5} &= B_{0,5} \alpha^{1/2} / (\alpha^{1/2} + 1) = \\
&= q_p (\alpha + \alpha^{1/2} + 1) \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha \Big/ \left( 1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2 \right),
\end{aligned}$$

получим

$$A_{0,5} = q_0 \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1)}{(1 + \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$B_{0,5} = q_0 \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1) \alpha^{1/2} \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0}{(1 + \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$W_{T,5}^* = \frac{q_0 RT}{1 + \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[ \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1) \alpha \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{(1 + \alpha^{1/2} \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0) \alpha^{1/2}}{1 + \alpha \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0} + \right. \\
& + \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1) \alpha^{1/2} \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha^{1/2} \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0}{(1 + \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0) \alpha^{1/2}} + \\
& + \frac{\alpha + \alpha^{1/2} + 1}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha^{1/2} \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0}{1 + \alpha \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0} + \\
& \left. + \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1) \alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha^{1/2} \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0}{1 + \tilde{B}_0 / \tilde{A}_0} \right].
\end{aligned}$$

Для третьей ступени каскада по аналогии можно найти

$$A_{0,3} = q_0 \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1) \alpha^{1/2} \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{(1 + \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$B_{0,3} = q_0 \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1)}{(1 + \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$W_{T,3}^* = \frac{q_0 RT}{1 + \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[ \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1) \alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha^{1/2} \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{1 + \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0} + \right. \\
& + \frac{\alpha + \alpha^{1/2} + 1}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha^{1/2} \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{1 + \alpha \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0} + \\
& + \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1) \alpha^{1/2} \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \alpha^{1/2} \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{(1 + \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0) \alpha^{1/2}} + \\
& \left. + \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1) \alpha \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{(1 + \alpha^{1/2} \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0) \alpha^{1/2}}{1 + \alpha \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0} \right].
\end{aligned}$$

Наконец, для ступени питания будем иметь равенства

$$\frac{B_{1,5}}{A_{1,5}} \alpha = \frac{B_{0,5}}{A_{0,5}} \alpha^{3/2} = \frac{B_{1,4}}{A_{1,4}} \alpha^{1/2} = \frac{x'_4}{1 - x'_4} \alpha^{3/2} = \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2$$

и уравнения

$$\begin{aligned}
A_{1,4} + B_{1,4} &= A_{0,5} + B_{0,5} - A_{2,6} - B_{2,6} = \\
&= A_{0,5} + B_{0,5} - A_{1,6} \alpha^{1/2} - B_{1,6} / \alpha^{1/2},
\end{aligned}$$

$$B_{1,4} / A_{1,4} = (\tilde{B}_0 / \tilde{A}_0) \alpha^{1/2},$$

$$\begin{aligned}
A_{1,4} &= A_{0,4} / (\alpha^{1/2} + 1) = \\
&= q_p (\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1) \Big/ \left( 1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2 \right),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{1,4} &= B_{0,4} \alpha^{1/2} / (\alpha^{1/2} + 1) = \\
&= q_p (\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1) \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^{1/2} \Big/ \left( 1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2 \right).
\end{aligned}$$

Отсюда

$$A_{0,4} = q_0 \frac{(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2 \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0}{(1 + \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$B_{0,4} = q_0 \frac{(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2}{(1 + \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0)(\alpha^2 + 1)},$$

$$W_{T,4}^* = \frac{q_0 RT}{1 + \tilde{A}_0 / \tilde{B}_0} \times$$

$$\begin{aligned} & \times \left[ \frac{(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{(1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0)\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0} + \right. \\ & + \frac{(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{1 + \alpha^{1/2}\tilde{A}_0/\tilde{B}_0} + \\ & + \frac{(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)\tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{\alpha^{1/2} + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0} + \\ & \left. + \frac{(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)\alpha^{1/2}\tilde{A}_0/\tilde{B}_0}{\alpha^2 + 1} \ln \frac{(1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0)\alpha^{1/2}}{1 + \tilde{A}_0/\tilde{B}_0\alpha^{1/2}} \right]. \end{aligned}$$

Суммируя и принимая во внимание равенства  $\tilde{\alpha}^{1/2} = \alpha^{(N+1)/4} = \alpha^{(7+1)/4} = \alpha^2$ , найдем

$$\begin{aligned} W_{T,K}^* &= \sum_{N=1}^{N=7} W_{T,N}^* = RT \left[ (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \ln(\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) - \right. \\ & - \frac{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0\alpha^2}{\alpha^2 + 1} \ln(\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0\alpha^2) - \\ & \left. - \frac{\tilde{A}_0\alpha^2 + \tilde{B}_0}{\alpha^2 + 1} \ln(\tilde{A}_0\alpha^2 + \tilde{B}_0) + \frac{\alpha^2(\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0)}{\alpha^2 + 1} \ln\alpha^2 \right] \end{aligned}$$

и (по аналогии с данными [7])

$$\begin{aligned} W_{T,K}^* &= \sum_{N=1}^N W_{T,N}^* = RT \left[ (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \ln(\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) - \right. \\ & - \frac{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln(\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0\tilde{\alpha}^{1/2}) - \\ & - \frac{\tilde{A}_0\tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln(\tilde{A}_0\tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0) + \\ & \left. + \frac{\tilde{\alpha}^{1/2}(\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0)}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln\tilde{\alpha}^{1/2} \right] = \\ & = RT \left\{ \tilde{B}_0 \left[ \frac{\tilde{B}_1}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{\theta}} + \frac{\tilde{B}_2}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}{1 - \tilde{\theta}} \right] + \right. \\ & \left. + \tilde{A}_0 \left[ \frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}{\tilde{\theta}} + \frac{\tilde{A}_2}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}{1 - \tilde{\theta}} \right] \right\} = \\ & = RT \{ q_p [x_p \ln x_p + (1 - x_p) \ln(1 - x_p)] + \\ & + q_\omega [x_\omega \ln x_\omega + (1 - x_\omega) \ln(1 - x_\omega)] - \\ & - q_0 [x_0 \ln x_0 + (1 - x_0) \ln(1 - x_0)] \} = \\ & = T\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = \Delta \tilde{G}^* = -\Delta \tilde{U}^*. \end{aligned}$$

Оценка суммарной полезной работы разделения  $W_{T,K}^*$  при  $\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0$  приводит к известному уравнению

$$\begin{aligned} W_{T,K}^* &= T\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0)RT \times \\ & \times \left[ \frac{\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} + \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \right]. \end{aligned}$$

При  $\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0 = 1$  и  $\tilde{\alpha} \rightarrow \infty$  имеем  $W_{T,K}^* \rightarrow 2RT \ln 2$ . Для симметричного каскада, описанного в [5, 7], термодинамически оцениваемая работа разделения определяется из уравнения

$$W_{T,K} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \frac{RT\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{4\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}.$$

Уравнение для  $W_{T,K}$  отличается от уравнения для  $W_K$  множителем  $RT/4$  [5, 7].

Из приведенных термодинамических соотношений следует, что наименьшая энергия  $\Delta \tilde{U}^*$  [9], которую необходимо затратить для разделения компонентов идеального раствора в равновесном процессе при заданных и постоянных  $p$  и  $T$ , равна суммарной полезной работе разделения  $W_{T,K}^*$  и приращению энергии Гиббса  $\Delta G^*$  в результате этого разделения [6, 9]. Отметим, что указанные соотношения справедливы для любой совершенной системы. К системам такого рода относятся газовые, жидкие и твердые растворы, близкие к идеальным, а также смеси изотопов во всех фазовых состояниях [2, 6, 15]. Различие между  $W_K$  и  $W_{T,K}^*$ , с которым сталкиваются в общей теории разделения [1], формулируется в [4] как конечность термодинамически оцениваемой работы смешения полученных фракций ( $q_p$  и  $q_\omega$ ) и бесконечность работы разделения, оцениваемой с помощью разделительного потенциала [1, 2, 16]. Это различие интерпретируется [4] как минимальная мера необратимости процесса разделения, которая может быть достигнута в предельном (идеализированном) случае. Критерий термодинамической эффективности идеального каскада, согласно которому энтропия при объединении фракций на входе каждой ступени не возрастает, для идеализированного случая, рассматриваемого в [7], оказывается невыполнимым в связи с различием давления фракций, составляющих питание ступеней симметричного каскада [5, 7], поэтому  $W_{T,K} > W_{T,K}^*$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.

2. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. чл.-корр. РАН В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
3. Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
4. Нисельсон Л.А., Вигдорович В.Н. // Матер. Всесоюзн. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 40, 48.
5. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 891.
6. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
7. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
8. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
9. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2004. Т. 78. № 11. С. 2086.
10. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957. С. 128–135.
11. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Шехтман Г.И. и др. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 8. С. 1904.
12. Еремин Е.И. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974. С. 81–83.
13. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983. С. 277–278.
14. Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. С. 229–231.
15. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. М.: Изд. УРСС, 2003. С. 28–53.
16. Голуб А.Е., Ефремов А.А., Аронов А.Р. // Теор. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. С. 297.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ЗАВИСИМОСТЬ УДЕРЖИВАНИЯ ОТ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ  
НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ  
В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ  
ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2009 г. С. В. Курбатова\*, Б. Р. Сайфутдинов\*, О. Г. Ларионов\*\*, В. В. Мешкова\*\*\*

\*Самарский государственный университет

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

\*\*\*Самарский государственный технический университет

E-mail: [curbatsv@ssu.samara.ru](mailto:curbatsv@ssu.samara.ru)

Поступила в редакцию 11.02.2008 г.

Изучено хроматографическое поведение производных ароматических гетероциклов в обращенно-фазовом варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии. Получены значения характеристик удерживания (фактора удерживания, относительного удерживания, коэффициента распределения, константы Генри адсорбции, разности дифференциальных молярных энергий сорбции, а также энергии сорбции Гиббса) исследованных веществ при хроматографировании с водно-ацетонитрильными подвижными фазами. Показана взаимосвязь между структурой молекул сорбатов и их хроматографическим удерживанием. Обсуждено влияние природы и числа гетероатомов на сорбцию гетероциклических соединений.

Практически важными сферами применения гетероциклических соединений в настоящее время являются фармацевтическая промышленность, электроника, материаловедение, нелинейная оптика и пр. [1]. Азотистые гетероциклы составляют основу многих “органических металлов”, ионных жидкостей, сверх- и полупроводников, лазерных красителей, а также лекарственных препаратов противотуберкулезного, антидепрессивного, противоопухолевого и других видов фармакологического действия [2–6]. Кроме того, некоторые синтетические гетероциклы используются для получения аналогов пиримидиновых нуклеозидов, среди которых обнаружены антивирусные агенты, применяемые для лечения глазных заболеваний, вызванных вирусом герпеса, терапии ВИЧ-инфекции и гепатита В [7].

Наряду с большой практической значимостью гетероциклические соединения представляют несомненный теоретический интерес как модели для изучения взаимосвязи физико-химических свойств и биологической активности соединений с их строением (QSAR, QSPR) [1, 8]. С этой точки зрения весьма перспективным представляется исследование взаимосвязи между структурой молекул гетероциклов и их хроматографическим удерживанием (QSRR) [9]. Следует отметить, что в литературе есть данные об исследовании хроматографического поведения преимущественно азолов, однако практически не рассматривается влияние количества и природы гетероатомов в ароматическом

гетероцикле на хроматографическое удерживание, особенно в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [10, 11].

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение взаимосвязи между строением некоторых производных ароматических гетероциклов и их хроматографическим удерживанием в условиях обращенно-фазового режима ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в данной работе были фтор-, хлор-, бром- и нитропроизводные циклогексил-, фенил-, тиенил- и селенофенилзамещенных тетразолов, 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов, синтезированные по методикам [12, 13]. Структурные формулы исследованных соединений представлены в табл. 1.

Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе “Laboratori Pristroje” с УФ-спектрофотометрическим детектором. 5-Замещенные тетразолы и 2,5-дизамещенные 1,3,4-оксадиазолы детектировали при длине волны 254 нм; 3,6-дизамещенные 1,2,4,5-тетразины – при длине волны 313 нм. Использовали хроматографическую колонку длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,0 мм с сорбентом Диасфер-110-С<sub>18</sub>, размер частиц 5 мкм. Объемный расход подвижной фазы составлял 700 мкл/мин. В качестве элюента применяли смесь вода–ацетонитрил (4 : 1, 1 : 1, 3 : 5 и 1 : 4 по объему). Дегазирование подвижной фазы осу-

Таблица 1. Структурные формулы исследованных ароматических гетероциклических соединений

№	Структурная формула	№	Структурная формула
1		15	
2		16	
3		17	
4		18	
5		19	
6		20	
7		21	
8		22	
9		23	
10		24	
11		25	
12		26	
13		27	
14			



Таблица 2. Значения характеристик удерживания изученных гетероциклов

Вещество	$k$	$r$	$K_p$	$K_{1,c}$ , мкл/м <sup>2</sup>	Вещество	$k$	$r$	$K_p$	$K_{1,c}$ , мкл/м <sup>2</sup>
1	0.07	0.007	1.24	0.17	15	6.60	1.64	24.39	16.0
2	0.32	0.033	2.13	0.80	16	5.61	1.39	20.88	14.0
3	0.10	0.010	1.35	0.24	17	5.08	1.26	19.00	13.0
4	0.09	0.009	1.32	0.20	18	8.63	2.14	31.58	21.0
5	0.64	0.066	3.27	1.6	19	11.25	2.79	40.87	28.0
6	1.55	0.160	6.49	3.8	20	8.17	2.03	29.95	20.0
7	0.61	0.063	3.16	1.5	21	6.16	1.53	22.83	15.0
8	15.23	3.78	54.97	38.0	22	3.40	0.84	13.05	8.0
9	24.08	5.98	86.34	60.0	23	4.73	1.17	17.76	12.0
10	12.21	3.03	44.27	30.0	24	5.54	1.37	20.63	14.0
11	–	–	–	–	25	4.79	1.19	17.98	12.0
12	9.78	2.43	35.66	24.0	26	0.51	0.053	2.81	1.3
13	12.63	3.13	45.76	31.0	27	5.64	1.40	20.99	14.0
14	10.87	2.70	39.52	27.0					

Примечание. Объемная доля органического модификатора в элюенте здесь и далее – 0.5. Значения характеристик удерживания 5-замещенных тетразолов здесь и далее приведены для состава подвижной фазы с объемной долей ацетонитрила 0.2. Сорбат 11 при выбранном составе элюента, вероятно, необратимо сорбируется в условиях ОФ ВЭЖХ.

ществляли пропусканием гелия и воздействием ультразвука. Растворы сорбатов готовили растворением индивидуальных веществ в соответствующей подвижной фазе; объем вводимой пробы составлял 10 мкл. В качестве условно несорбирующегося вещества использовали нитрит натрия.

Хроматографическое удерживание характеризовали величинами фактора удерживания  $k$  и относительного удерживания  $r$ , рассчитанными по известным формулам [14].

Термодинамические характеристики удерживания вычисляли по формулам [15]:

$$\delta(\Delta G) = -RT \ln r,$$

где  $\delta(\Delta G)$  – разность дифференциальных молярных энергий сорбции исследуемого вещества и стандарта, кДж/моль;

$$K_p = kV_m/v_a + 1,$$

где  $K_p$  – коэффициент распределения;  $V_m$  – “мертвый” объем колонки, см<sup>3</sup>;  $v_a$  – адсорбционный объем (значение адсорбционного объема рассчитывали по формуле  $v_a = At$ , где  $A$  – поверхность адсорбента в хроматографической колонке,  $t$  – усредненная толщина адсорбционного слоя), см<sup>3</sup>;

$$\Delta G = -RT \ln K_p,$$

где  $\Delta G$  – энергия сорбции Гиббса, кДж/моль;

$$K_{1,c} = V_S^T = kV_m/A,$$

где  $K_{1,c}$  – константа Генри адсорбционного равновесия при малых заполнениях поверхности, равная удельному объему удерживания  $V_S^T$ , мкл/м<sup>2</sup>.

Значения липофильности  $\lg P$ , поляризуемости  $\alpha$  (Å<sup>3</sup>), ван-дер-ваальсова объема  $V$  (Å<sup>3</sup>), молярной рефракции  $M_R$  (см<sup>3</sup>/моль), площади поверхности  $S_w$  (Å<sup>2</sup>), дипольного момента  $\mu$ (D) и энергии гидратации  $E_{гидр}$  (ккал/моль) молекул исследованных соединений рассчитаны в рамках ограниченного метода Хартри–Фока полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 с полной оптимизацией геометрии молекул [16]. Начальная геометрия молекул сорбатов выбиралась по справочным данным, заложенным в систему HyperChem 7 Professional.

Полученные данные представлены в табл. 2–4.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различия в хроматографическом удерживании веществ в ВЭЖХ обусловлены, как известно, многими факторами, определяющими тип межмолекулярных взаимодействий в хроматографической колонке. Весь спектр таких взаимодействий определить достаточно сложно, поэтому

**Таблица 3.** Значения разностей дифференциальных молярных энергий сорбции и энергий сорбции Гиббса исследованных соединений

Вещество	$-\delta(\Delta G)$ , кДж/моль	$-\Delta G$ , кДж/моль	Вещество	$-\delta(\Delta G)$ , кДж/моль	$-\Delta G$ , кДж/моль	Вещество	$-\delta(\Delta G)$ , кДж/моль	$-\Delta G$ , кДж/моль
1	-12.01	0.539	10	2.70	9.229	19	2.50	9.034
2	-8.31	1.841	11	-	-	20	1.72	8.277
3	-11.21	0.731	12	2.16	8.702	21	1.04	7.616
4	-11.47	0.656	13	2.79	9.309	22	-0.42	6.255
5	-6.62	2.885	14	2.42	8.952	23	0.38	7.005
6	-4.46	4.554	15	1.20	7.777	24	0.77	7.370
7	-6.73	2.801	16	0.80	7.399	25	0.42	7.035
8	3.24	9.756	17	0.56	7.169	26	-7.15	2.516
9	4.35	10.855	18	1.85	8.406	27	0.82	7.412

**Таблица 4.** Некоторые структурные и электронные параметры исследованных замещенных тетразолов, 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов

№	Соединение	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>	$\mu$ , D	$M_R$ , см <sup>3</sup> /моль	$S_w$ , Å <sup>2</sup>	$-E_{гидр}$ , ккал/моль
1	5-(2-Селенофенил)тетразол	14.61	6.484	33.41	262.77	19.11
2	5-Фенилтетразол	15.84	5.831	44.52	260.54	19.27
3	5-(2-Тиенил)тетразол	16.09	6.209	43.36	251.16	20.17
4	5-(3-Тиенил)тетразол	16.09	5.697	43.48	250.82	20.36
5	5-[5-Ди(2,2'-селенофенил)]-тетразол	23.05	5.491	47.10	350.49	19.58
6	5-(4-Дифенил)тетразол	25.50	6.204	69.66	345.86	20.09
7	5-[5-Ди(2,2'-тиенил)]-тетразол	26.00	5.967	67.21	329.05	21.43
8	3,6-Ди(2-селенофенил)-1,2,4,5-тетразин	24.46	0.002*	45.80	322.49	6.80
9	3,6-Дифенил-1,2,4,5-тетразин	26.92	0.000	68.02	327.79	7.46
10	3,6-Ди(2-тиенил)-1,2,4,5-тетразин	27.42	0.002*	65.69	305.60	8.94
11	3,6-Бис[5-ди(2,2'-тиенил)]-1,2,4,5-тетразин	47.24	0.007*	113.38	460.65	11.49
12	2-(4-Бромфенил)-5-(2-тиенил)-1,3,4-оксадиазол	28.01	3.925	72.67	360.42	5.64
13	2-(4-Бромфенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол	27.76	3.413	73.83	371.20	4.96
14	2-(4-Бромфенил)-5-(2-селенофенил)-1,3,4-оксадиазол	26.53	4.261	62.72	372.69	4.55
15	2-Фенил-5-(4-фторфенил)-1,3,4-оксадиазол	25.04	3.442	66.43	338.88	5.02
16	2-(2-Селенофенил)-5-(4-фторфенил)-1,3,4-оксадиазол	23.81	4.219	55.32	340.40	4.61
17	2-(2-Тиенил)-5-(4-фторфенил)-1,3,4-оксадиазол	25.29	3.906	65.26	328.12	5.70
18	2-(2-Тиенил)-5-(4-хлорфенил)-1,3,4-оксадиазол	27.31	3.956	69.85	351.22	5.66
19	2-Фенил-5-(4-хлорфенил)-1,3,4-оксадиазол	27.06	3.415	71.02	361.99	4.97
20	2-Фенил-5-циклогексил-1,3,4-оксадиазол	25.71	3.789	67.24	344.43	2.50
21	2-(2-Тиенил)-5-циклогексил-1,3,4-оксадиазол	25.96	4.381	66.07	333.57	3.18
22	2,5-Ди(2-тиенил)-1,3,4-оксадиазол	25.63	4.787	63.88	306.10	6.69
23	2-(2-Тиенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол	25.38	4.202	65.04	316.74	6.00
24	2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол	25.13	3.605	66.21	327.49	5.32
25	2-(2-Селенофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол	23.90	4.584	55.10	329.02	4.91
26	5-(4-Нитрофенил)тетразол	17.68	3.679	51.85	313.85	24.22
27	2-(4-Нитрофенил)-5-(2-тиенил)-1,3,4-оксадиазол	27.22	6.011	72.37	369.59	10.98

\* Значения указаны для *транс*-конформеров.

при установлении взаимосвязи между структурой веществ и их хроматографическим удерживанием используют, как правило, полуэмпирическое моделирование, базирующееся на общих представлениях о механизмах сорбции в хроматографических системах.

Предполагается, что в условиях ОФ ВЭЖХ основными параметрами, характеризующими взаимодействие молекул сорбата с неподвижной фазой, являются липофильность (коэффициент распределения в системе *n*-октанол–вода) и поляризуемость, в то время как дипольный момент определяет преимущественно специфические взаимодействия с полярным элюентом. В целом, как следует из представленных в табл. 2 и 3 данных, хроматографическое поведение исследованных нами гетероциклов подчиняется указанным закономерностям. Приведенные ниже данные и данные табл. 2–4 иллюстрируют симбатность с изменением хроматографического удерживания с изменением липофильности и поляризуемости изученных гетероциклов:  $\lg P = 3.99$  для соединения 14, 3.31 – для 17 и 3.84 – для 20.

Однако такая зависимость не является строго линейной и выполняется не для всех гетероциклов. Как следует из рис. 1, при общей тенденции к увеличению фактора удерживания с ростом липофильности для 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов и 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов наблюдаются значительные отклонения от линейной зависимости, обусловленные, вероятно, влиянием специфических взаимодействий молекул гетероциклов с компонентами элюента.

Сопоставимость значений липофильности, поляризуемости, ван-дер-ваальсова объема и молярной рефракции 5-замещенных тетразолов, с одной стороны, и 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов, 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов – с другой, должна была бы привести к близости их параметров удерживания:

Соединение	7	22	10
$\lg P$	3.21	2.46	3.76
<i>V</i>	620.7	636.1	657.8

Однако, как следует из данных табл. 2–4, отрицательные значения разности дифференциальных молярных энергий сорбции исследуемого вещества и стандарта  $\delta(\Delta G)$  (стандарт – бензол) характерны преимущественно для симметрично построенных производных 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина.

Минимальным удерживанием, таким образом, характеризуются 5-замещенные тетразолы, для которых  $\delta(\Delta G) \geq 0$ . Меньшая сорбция этих веществ по сравнению с выбранным стандартом и другими исследованными гетероциклическими

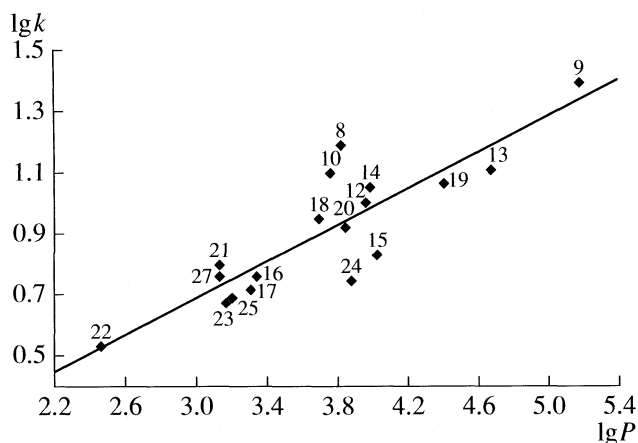
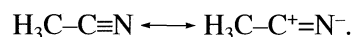


Рис. 1. Зависимость логарифма фактора удерживания 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов и 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов от липофильности.

соединениями, по-видимому, является результатом проявления нескольких эффектов.

Во-первых, слабому удерживанию тетразолов способствует высокая кислотность “пиррольного” атома водорода гетероциклического фрагмента ( $pK_a = 4.75$  в воде [1]), ведущая к установлению протолитических равновесий с участием молекул тетразолов и воды, содержащейся в элюенте. Ацетонитрил, вероятно, также способен образовывать водородные связи с “пиррольным” кислотным центром тетразолов посредством нитрильного атома азота вследствие резонанса [17]:



Во-вторых, очевидно, что важную роль в уменьшении удерживания тетразолов по сравнению с 1,3,4-оксадиазолами и 1,2,4,5-тетразинами играет высокая полярность их молекул вне зависимости от природы заместителя. В целом дипольные моменты 5-замещенных тетразолов достигают ~6.5 D, в то время как дипольные моменты большинства 1,3,4-оксадиазолов не превышают ~4.8 D. Таким образом, 5-замещенные тетразолы способны как к проявлению ориентационных взаимодействий, так и к образованию водородной связи с компонентами элюента.

В-третьих, несимметрично построенные молекулы тетразолов, по-видимому, более склонны к сольватобразованию с элюентом вследствие отсутствия экранирования “пиридиновых” (иминных) атомов азота объемными заместителями.

Влияние полярности молекулы и экранирования иминных атомов азота хорошо иллюстрирует приведенный ниже пример. При относительной близости структур 5-[5-ди(2,2'-селенофенил)]-тетразола и 3,6-ди(2-селенофенил)-1,2,4,5-тетразина значения их характеристик удерживания суще-

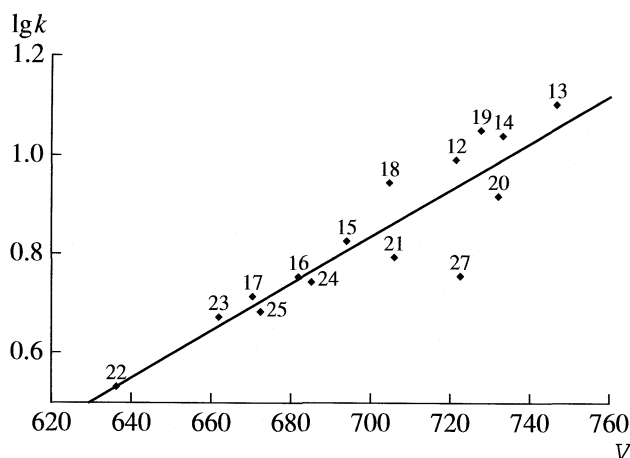


Рис. 2. Зависимость логарифма фактора удерживания 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов от ван-дер-ваальсова объема молекул.

ственно различаются (табл. 2 и 4):  $\lg P = 3.44$  – для соединения 5 и  $3.82$  – для 8.

Перечисленные эффекты в сумме приводят, кроме того, к высоким значениям энергий гидратации молекул тетразолов, то есть к большему сродству к элюенту, и, следовательно, к меньшему удерживанию этих веществ. Так,  $E_{\text{гидр}}$  большинства из них лежат в диапазоне от  $-24.22$  до  $-19.11$  ккал/моль, то есть эти соединения имеют в несколько раз большее сродство к элюенту по сравнению с 1,3,4-оксадиазолами и 1,2,4,5-тетразинами, энергии гидратации которых изменяются в пределах от  $-2.50$  до  $-10.98$  ккал/моль.

Большее удерживание 5-(4-нитрофенил)тетразола по сравнению с 5-фенилтетразолом обусловлено различиями в поляризуемости и ван-дер-ваальсовом объеме молекул, а также меньшим значением его дипольного момента (табл. 2–4); значения  $V$ , Å<sup>3</sup>: для соединения 2 – 459.07, для 26 – 521.92.

Различие в структуре 5-(2-тиенил)тетразола и 5-(3-тиенил)тетразола, являющихся структурными изомерами, не приводит к различному поведению в условиях ОФ ВЭЖХ при выбранном составе элюента. Данное обстоятельство, вероятно, является следствием близости значений основных физико-химических параметров рассматриваемых аналитов (табл. 4) и отсутствия стереоселективности у октадецилированных кремнезёмов.

Введение дополнительного ароматического фрагмента в молекулу 5-тетразолов приводит к усилению дисперсионного взаимодействия с сорбентом и увеличению удерживания (табл. 3, 4 соединения 3 и 7).

Высокие значения термодинамических характеристик удерживания производных 1,2,4,5-тетразина позволяют предположить, что “пиридино-

вые” атомы азота, входящие в состав тетразинового кольца, оказываются малодоступными для взаимодействия с компонентами подвижной фазы вследствие наличия объемных заместителей в положениях 3, 6 и, таким образом, не способны к образованию сольватоккомплексов с электроноакцепторными центрами компонентов подвижной фазы [18, 19]. Аналогичная ситуация имеет место в случае 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов, содержащих два иминных атома азота в цикле. Таким образом, в ряду производных 1,2,4,5-тетразина и 1,3,4-оксадиазола преобладают, вероятно, ориентационные, а не донорно-акцепторные взаимодействия аналитов с элюентом.

При оценке хроматографического удерживания симметрично замещенных производных гетероциклов необходимо учитывать и другие особенности строения молекул этих соединений. Из сравнения представленных в табл. 2, 4 данных следует, что 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин, имеющий сравнительно близкие с 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазолом величины молярной рефракции и практически равные значения площади поверхности, характеризуется значительно большими константами Генри адсорбции и другими параметрами удерживания. В данном случае сказывается влияние полярности молекул сорбата – существенный дипольный момент 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола приводит к усилению взаимодействия его молекул с элюентом (табл. 2, 4 соединения 9 и 24).

Дополнительный вклад в различие в удерживании вносит, очевидно, и более высокая липофильность 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразина ( $\lg P = 5.17$ ) по сравнению с 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазолом ( $\lg P = 3.88$ ). Возможно, разница в коэффициентах распределения в системе *n*-октанол–вода сильнее влияет на термодинамические характеристики удерживания рассматриваемых гетероциклов, чем равенство площадей поверхности молекул сорбатов. Можно предположить, что данное обстоятельство является следствием преобладания распределительного механизма удерживания исследованных сорбатов над адсорбционным [20].

При переходе от фенил- к селенофенил- и затем тиенилпроизводным гетероциклов наблюдается уменьшение параметров удерживания как в ряду 5-замещенных тетразолов, так и 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов, что иллюстрируют данные, приведенные в табл. 2, и значения  $\lg P = 3.88$  (для 24),  $3.20$  (для 25) и  $3.17$  (для соединения 23).

Следует отметить, что замена двух *sp*<sup>2</sup>-гибридизованных атомов углерода на гетероатом приводит к снижению сродства молекулы к неполярному сорбенту и, следовательно, к уменьшению удерживания; введение в качестве гетероатома серы вместо селена ведет к дальнейшему сниже-

нию величины константы распределения, вероятно, как вследствие уменьшения липофильности, так и в связи с более высокой электроотрицательностью серы по сравнению с селеном [21].

Удерживание 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов в целом также возрастает с увеличением ван-дер-ваальсового объема молекул (рис. 2). В то же время для полярных веществ наблюдаются отклонения от указанной зависимости, обусловленные высоким сродством их молекул к компонентам подвижной фазы [22, 23]. Такие отклонения характерны, например, для 2-(4-нитрофенил)-5-(2-тиенил)-1,3,4-оксадиазола (вещество 27) имеющего высокое по сравнению с другими 1,3,4-оксадиазолами значение дипольного момента ( $\mu = 6,011$  D), близкое к дипольным моментам высокополярных тетразолов (табл. 4).

При переходе от фтор- к хлор- и бромзамещенным гетероциклам удерживание изменяется симбатно изменению параметров, определяющих сорбцию в ОФ ВЭЖХ (табл. 2–4) – поляризуемости, ван-дер-ваальсова объема, липофильности и др. ( $\lg P = 4,02$  – для вещества 15, 4,40 – для 19 и 4,67 – для 13).

Однако увеличение константы Генри адсорбции при переходе от фтор- к хлорзамещенному сорбату оказывается более существенным, чем при переходе от хлор- к бромзамещенному при достаточно близких изменениях физико-химических параметров. В данном случае, вероятно, более высокая электроотрицательность атома фтора, являющаяся причиной большей полярности связи C–F по сравнению со связями C–Br и C–Cl [21], способствует усилению межмолекулярных взаимодействий компонентов элюента с фторпроизводным, что, в свою очередь, уменьшает его удерживание. Кроме того, 2-фенил-5-(4-фторфенил)-1,3,4-оксадиазол имеет максимальное значение энергии гидратации (табл. 4), также свидетельствующее о его лучшем взаимодействии с полярным элюентом по сравнению с другими галоидпроизводными.

Важным аспектом в понимании механизма хроматографического удерживания в условиях ОФ ВЭЖХ является анализ влияния конформационной подвижности заместителя на величины термодинамических характеристик удерживания. Из данных, приведенных в табл. 2, 4 и значений  $\lg P = 3,84$  (для вещества 20), 3,88 (для 24) следует, что удерживание 2-фенил-5-циклогексил-1,3,4-оксадиазола почти в полтора раза больше по сравнению с 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазолом при весьма близких значениях дипольного момента, липофильности и поляризуемости.

Введение циклогексильного заместителя в молекулу 1,3,4-оксадиазолов повышает сродство анализита к неполярному алкильному сорбенту. Можно предположить, что большая конформационная жесткость в случае фенильного заместителя

препятствует его проникновению в привитую алкильную фазу, в то время как циклогексильный заместитель, обладающий высокой конформационной подвижностью [17], свободно проникает в “щелку” алкильных лигандов, способствуя тем самым “растворению” молекул анализитов в ней. Следует отметить также, что замена циклогексильного радикала на ароматический фрагмент увеличивает энергию гидратации молекул, способствуя их лучшему взаимодействию с компонентами подвижной фазы и уменьшая тем самым удерживание (соединения 21 и 22), табл. 2 и 4).

Таким образом, при анализе хроматографического поведения сложных многофункциональных органических веществ, включающих различные адсорбционно-активные центры, необходимо учитывать влияние всех физико-химических и молекулярных характеристик соединений. Важную роль в удерживании в условиях ОФ ВЭЖХ играет сродство молекул сорбатов к компонентам подвижной фазы, определяемое энергией гидратации и дипольными моментами молекул. Существенным также оказывается наличие в молекулах анализитов центров, способных к образованию водородной связи с компонентами элюента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004. 728 с.
2. Бойер Дж. Оксадиазолы. Гетероциклические соединения. М.: Химия, 1981. С. 357.
3. Островский Г.И., Колдобский В.А. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 10. С. 847.
4. Welton T. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2071.
5. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. // Химия гетероциклических соединений. 1974. № 11. С. 1443.
6. Pattenden G.J. Syntetic Studies with Natural Oxazoles and Thiazoles. N. Y., 1992. 154 p.
7. Русинов В.Л., Уломский Е.Н., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н. // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 2007. Т. 1. С. 63.
8. Polyakova Y., Jin L.M., Row K.H. // J. Liquid Chromatogr. & Related Technol. 2006. V. 29. № 4. P. 533.
9. Полякова Ю.Л., Буланова А.В., Егорова К.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1401.
10. Соловова Н.В., Курбатова С.В., Белоусова З.П. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 91.
11. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1468.
12. Ключникова О.А., Юдашкин А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 53.
13. Шеришкова В.М., Паценкер Л.Д., Пивненко Н.С. // Химия гетероциклических соединений. 1989. № 6. С. 839.
14. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.

15. Эльтеков Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2573.
16. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.
17. Реутов О.А., Куриц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 567 с.
18. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. 404 с.
19. Садек П. Растворители для ВЭЖХ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 704 с.
20. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
21. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
22. Snyder L.R., Porpe H. // J. Chromatogr. 1980. V. 184. № 4. P. 363.
23. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543. 544

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА  
И ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ НА СИЛИКАГЕЛЯХ  
С ПРИВЫТЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В РЕЖИМЕ  
ИОН-ПАРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2009 г. А. Д. Смоленков, С. А. Пономаренко, О. А. Шпигун

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

E-mail: Smolenkov@analyt.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.03.2008 г.

Изучено влияние состава элюента (природа и концентрация ион-парного реагента, pH среды, концентрация буферного раствора, содержание ацетонитрила) на удерживание несимметричного диметилгидразина и ряда продуктов его разложения на гидрофобизованных силикагелях в условиях ион-парной хроматографии. Показано, что влияние добавок ион-парного реагента для данных сорбатов возможно корректно описать с помощью стехиометрических моделей. Найдены эмпирические зависимости для описания зависимости удерживания изученных компонентов от концентрации буферного раствора и объемного содержания ацетонитрила. Предложены условия разделения компонентов.

1,1-Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) широко используется в качестве компонента ракетного топлива. Помимо собственной опасности для окружающей среды, данное соединение образует множество продуктов разложения, среди которых присутствуют высокотоксичные соединения, такие как нитрозодиметиламин (НДМА) и тетраметил-2-тетразен (ТМТ).

Проблема одновременного определения НДМГ и продуктов его разложения является актуальной [1] и, по-видимому, может быть решена с помощью хроматографии – метода многокомпонентного анализа. Применение метода жидкостной хроматографии по сравнению с газовой является более предпочтительным, так как для газовой хроматографии из-за высокой полярности НДМГ необходима предварительная дериватизация. В свою очередь, найти общий дериватизирующий реагент для НДМГ и продуктов его разложения, относящихся к разным классам органических соединений, не представляется возможным.

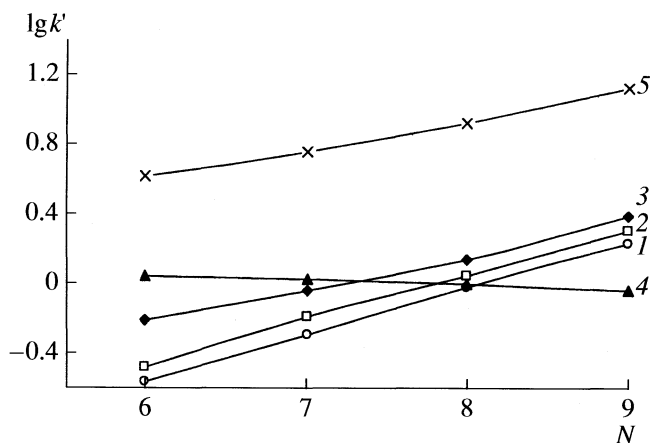
Метод ион-парной ВЭЖХ (ИПХ) позволяет одновременно определять как нейтральные, так и ионизированные соединения [2–4], поэтому применение данного метода кажется перспективным для разделения НДМГ и продуктов его разложения. Выбор хроматографических условий разделения является первоочередной задачей при разработке подхода для определения веществ. При этом для выбора оптимальных условий разделения важно найти закономерности, описывающие влияние основных факторов на удерживание.

Гидразин и его метилзамещенные аналоги являются интересными объектами исследования для ИПХ, поскольку являются гораздо более полярными молекулами и образуют гораздо менее устойчивые ионные пары, чем традиционные объекты – катехоламины и другие ароматические амины. Целью настоящей работы является изучение закономерностей удерживания гидразинов, ТМТ и НДМА на гидрофобизованных силикагелях в условиях ИПХ.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

*Аппаратура.* Работу выполняли на хроматографической установке, состоящей из ВЭЖХ насоса “Стайер серия П” (“Аквилон”, Россия), крапа-дозатора “Клауег” (“Клауег”, Германия), спектрофотометрического детектора “SPD-10 Ai” (“Shimadzu”, Япония) и амперометрического детектора “Цвет-Яуза” (“НПО Химавтоматика”, Россия). Для регистрации и обработки хроматограмм использовали персональный компьютер и программное обеспечение “Мультихром 2.6.4” (“Амперсенд”, Россия). Измерение pH растворов проводили на иономере универсальном ЭВ-74.

В работе использовали колонки размером 4.0 × 150 мм, заполненные сорбентами Диасфер 110-С<sub>4</sub>, 110-С<sub>8</sub>, 110-С<sub>16</sub> (“Биохиммак СТ”, Россия) и Synergi Hydro RP (“Phenomenex”, США). Детектирование компонентов проводили на спектрофотомет-



**Рис. 1.** Влияние длины цепи алкилсульфоната натрия на удерживание компонентов. Условия: колонка Диасфер 110-С<sub>8</sub>, элюент – 6% ацетонитрила, 75 мМ буферного раствора, 2.5 мМ алкилсульфоната натрия, рН 5.4. Компоненты: гидразин (1), метилгидразин (2), НДМГ (3), НДМА (4) и ТМТ (5).

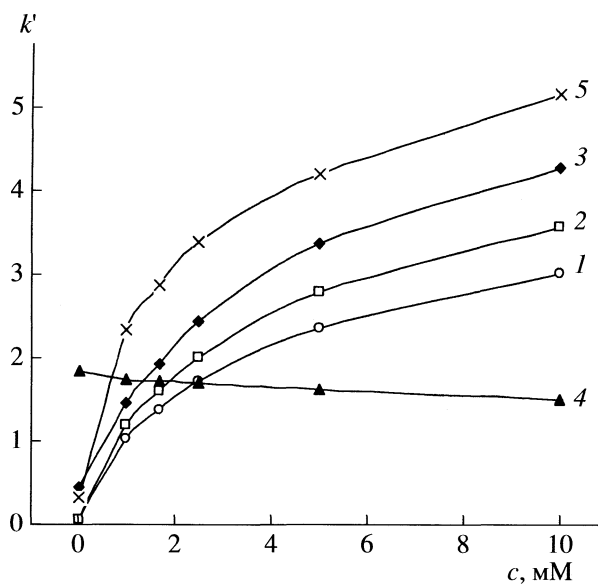
рическом детекторе при 240 нм, а на амперметрическом детекторе – при потенциале +1.2 В.

**Реагенты и материалы.** В работе использовали следующие реагенты производства “Aldrich” с содержанием основного компонента >98%: гидразин серноокислый, метилгидразин, 1,1-диметилгидразин, нитрозодиметиламин. Тетраметил-2-тетразен синтезировали по известной методике [5]. Для приготовления подвижных фаз использовали ацетонитрил, “ос. ч.” для хроматографии (“Panreac”, Испания), ацетат аммония, “ос. ч.” (“Roth”, Германия), кислоту уксусную, “ос. ч.” (“РеаХим”, Россия). Ион-парные реагенты (ИПР): пентил-, гексил-, гептил- и октилсульфонаты натрия, квалификации для хроматографии, приобретены у “Биохиммак СТ” (Россия), нонилсульфонат натрия (содержание основного компонента >97%) – у “Fluka” (Швейцария). Подвижные фазы готовили в день использования.

Растворы компонентов с концентрацией 1 г/л готовили по навеске в мерных колбах, используя в качестве фона для гидразинов, НДМА и ТМТ следующие растворы соответственно: 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, дистиллированную воду и ацетонитрил. Рабочие растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением исходных дистиллированной водой и использовали в день приготовления.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения влияния состава подвижной фазы варьировали основные параметры в следующих диапазонах: содержание ИПР – от 1 до 20 мМ, содержание ацетонитрила – от 0 до 10%, содержание аммонийно-ацетатного буферного раствора – от 5



**Рис. 2.** Зависимости удерживания компонентов от содержания октилсульфоната натрия. Условия: колонка Диасфер 110-С<sub>8</sub>, 6% ацетонитрила, 75 мМ буферного раствора, рН 5.4. Коэффициент емкости ТМТ нормирован на коэффициент 0.2. Обозначения см. рис. 1.

до 200 мМ и рН среды – от 3.5 до 6.4. Выбор данных интервалов обусловлен приемлемым удерживанием компонентов для регистрации их хроматографических пиков.

**Влияние ион-парного реагента.** Для разделения соединений основного характера в качестве ИПР обычно используют алкилсульфонаты. На рис. 1 приведена зависимость удерживания компонентов от длины цепи алкилсульфоната на примере сорбента Диасфер 110-С<sub>8</sub>. Для веществ основной природы наблюдается монотонное возрастание  $\lg k'$  при увеличении алкильного радикала и гидрофобности образующейся ионной пары. В тоже время происходит незначительное уменьшение удерживания НДМА вследствие возрастающей конкуренции за места на сорбенте с более гидрофобным ИПР.

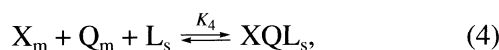
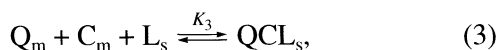
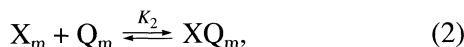
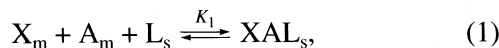
Содержание ИПР в подвижной фазе является одним из основных варьируемых параметров. Для каждого типа ИПР существует свой диапазон концентраций, соответствующий оптимальному удерживанию компонентов. Как правило, используемые концентрации для короткоцепочечных алкилсульфонатов (с длиной цепи алкильного радикала С<sub>5</sub>–С<sub>8</sub>) составляют ~1–10 мМ [2, 4].

Зависимость удерживания компонентов от концентрации октилсульфата на колонке Synergi Hydro RP представлена на рис. 2, на других колонках получены зависимости аналогичного харак-



тера. Изучение данных зависимостей позволяет получить представление о механизме удерживания сорбатов.

Для термодинамического описания зависимости удерживания компонентов от концентрации ИПР предложены два подхода. В первом случае – группа стехиометрических моделей – рассматриваются равновесия, протекающие в системе сорбент–ИПР–компонент [2–4, 6, 7]:



где  $L_s$  – лиганд стационарной фазы,  $X$  и  $Q$  – молекулы разделяемого вещества и ИПР соответственно,  $A$  и  $C$  – анион и катион буферного раствора соответственно, а подстрочные индексы  $s$  и  $m$  обозначают неподвижную и подвижную фазы.

Другая группа – нестехиометрические модели – предполагает взаимодействие компонента с двойным электрическим слоем, возникающим при сорбции ион-парного реагента на поверхности гидрофобизованного силикагеля [3, 6, 8].

Среди “стехиометрических” моделей обычно выделяют модель адсорбции ионных пар (АИП) и модель динамического ионного обмена (ДИО). В модели АИП предполагается образование в подвижной фазе ионной пары между молекулами разделяемого соединения и ИПР, способной удерживаться на неполярном сорбенте по причине большей гидрофобности (1)–(3), (6). Модель ДИО предполагает сорбцию ИПР на сорбенте и превращение его в динамически модифицированный ионообменник, на котором удерживаются и разделяются компоненты (1), (3)–(5).

Рассмотрение соответствующих равновесий приводит к выражению зависимости  $k'$  от концентрации ИПР одного вида (вне зависимости от предполагаемого механизма):

$$k' = \varphi' \frac{K_1[A_m] + K_4[Q_m]}{(1 + K_2[Q_m])(1 + K_3[Q_m][C_m])}, \quad (7)$$

где  $\varphi' = \frac{V_s}{V_m} [Q_s]^*$ , а  $[Q_s]^*$  – максимальная поверхностная концентрация ИПР [3, 6], а  $K_4$  представляет собой произведение  $K_2K_6$  или  $K_3K_5$ .

Следует отметить, что при  $K_2 \ll 1$  или  $K_3 \ll 1$  выражение (7) принимает вид

$$k' = \frac{k'(0) + \beta[Q_m]}{1 + \gamma[Q_m]}, \quad (8)$$

где  $k'(0)$  – коэффициент емкости компонента в отсутствие ИПР.

Выражение (8) представляет собой уравнение равнобочной гиперболы. Его можно преобразовать к прямолинейной зависимости вида

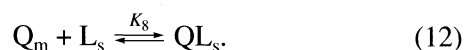
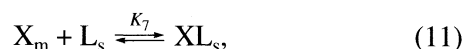
$$\frac{1}{k' - k'(0)} = \mu \frac{1}{[Q_m]} + \varphi. \quad (9)$$

Среди “нестехиометрических” моделей наибольшее признание получила модель Стальберга [8], подтверждением которой считается выполнение зависимости вида:

$$\lg k' = a + 0.5 \lg [Q_m]. \quad (10)$$

Аппроксимация зависимостей удерживания гидразинов и ТМТ от концентрации октилсульфоната натрия в координатах уравнения (9) методом наименьших квадратов (табл. 1) показала удовлетворительную пригодность данного уравнения и, как следствие, стехиометрической модели описания. Модель Стальберга неприменима для описания зависимости удерживания от концентрации ИПР вследствие отличия угловых коэффициентов в билогарифмических координатах от +0.5 (табл. 1). Однако линейность билогарифмических зависимостей позволяет использовать их для предсказания удерживания и поиска условий разделения компонентов.

Следовательно, для описания рассматриваемой системы при варьировании концентрации ИПР подходит стехиометрическая модель. НДМА способен удерживаться только за счет гидрофобных взаимодействий с сорбентом. Сорбция ИПР на поверхности сорбента сокращает число доступных лигандов для взаимодействия с ними нейтральных соединений, таких как НДМА. Взаимодействие в системе при разделении нейтральных сорбатов описывается следующими уравнениями:



Согласно уравнению (12) происходит ленгмюровская сорбция ИПР и концентрация доступных лигандов для сорбции НДМА составляет

**Таблица 1.** Параметры аппроксимации зависимостей удерживания компонентов от содержания октилсульфоната натрия в рамках рассматриваемых моделей на различных сорбентах

Вещество	А			Б		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
Synergi Hydro RP						
Гидразин	1.1 ± 0.1	0.58 ± 0.05	0.9827	0.28 ± 0.02	-0.012 ± 0.010	0.9855
Метилгидразин	0.88 ± 0.08	0.45 ± 0.04	0.9846	0.28 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.9791
НДМГ	0.60 ± 0.06	0.35 ± 0.03	0.9832	0.28 ± 0.02	0.20 ± 0.01	0.9865
НДМА	0.0120 ± 0.0009	0.618 ± 0.005	0.9895	–	–	–
ТМТ	0.055 ± 0.007	0.051 ± 0.004	0.9672	0.15 ± 0.01	1.302 ± 0.008	0.9785
Диасфер 110-С <sub>4</sub>						
Гидразин	4.5 ± 0.2	1.6 ± 0.1	0.9895	0.257 ± 0.009	-0.406 ± 0.008	0.9953
Метилгидразин	3.6 ± 0.2	1.24 ± 0.07	0.9913	0.26 ± 0.01	-0.31 ± 0.01	0.9931
НДМГ	2.25 ± 0.08	0.99 ± 0.04	0.9949	0.20 ± 0.02	-0.10 ± 0.02	0.955
НДМА	-0.0113 ± 0.0004	1.594 ± 0.001	0.9987	–	–	–
ТМТ	0.16 ± 0.01	0.095 ± 0.004	0.9848	0.20 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.983
Диасфер 110-С <sub>8</sub>						
Гидразин	0.76 ± 0.04	0.27 ± 0.02	0.9936	0.46 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.9932
Метилгидразин	0.67 ± 0.03	0.23 ± 0.02	0.9938	0.47 ± 0.02	0.10 ± 0.01	0.9933
НДМГ	0.81 ± 0.01	0.176 ± 0.006	0.9955	0.46 ± 0.02	0.18 ± 0.01	0.9928
НДМА	0.0108 ± 0.0003	0.557 ± 0.002	0.997	–	–	–
ТМТ	0.083 ± 0.005	0.037 ± 0.002	0.9928	0.343 ± 0.009	1.079 ± 0.006	0.9971
Диасфер 110-С <sub>16</sub>						
Гидразин	1.21 ± 0.05	0.53 ± 0.04	0.9893	0.422 ± 0.006	-0.127 ± 0.003	0.999
Метилгидразин	0.92 ± 0.07	0.48 ± 0.05	0.9625	0.410 ± 0.008	-0.049 ± 0.005	0.9977
НДМГ	0.89 ± 0.04	0.39 ± 0.03	0.9895	0.416 ± 0.007	0.014 ± 0.004	0.9981
НДМА	0.025 ± 0.001	0.802 ± 0.007	0.9835	–	–	–
ТМТ	0.205 ± 0.006	0.106 ± 0.004	0.9954	0.21 ± 0.004	0.94 ± 0.002	0.9977

Примечание. Для НДМА в рамках “стехиометрических” моделей применяли зависимость вида  $1/k' = ac_{\text{ИПР}} + b$ ; А – стехиометрические модели ( $1/(k' - k'(0)) = a(1/c_{\text{ИПР}}) + b$ ), Б – модель Стальберга ( $\lg k' = a \lg c_{\text{ИПР}} + b$ ).

разность между максимальной доступной концентрацией лигандов и концентрацией лигандов, связанных с ИПР:

$$\begin{aligned}
 [Q_s]^* - [QL_s] &= [Q_s]^* - \frac{K_8[Q_m][Q_s]^*}{1 + K_8[Q_m]} = \\
 &= \frac{[Q_s]^*}{1 + K_8[Q_m]}.
 \end{aligned}
 \quad (13)$$

Учитывая выражение для константы равновесия (11) выражение для коэффициента емкости нейтрального вещества в режиме ИПХ будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
 k' &= D_x \frac{V_s}{V_m} = \frac{[XL_s] V_s}{[X_m] V_m} = \\
 &= K_7([Q_s]^* - [QL_s]) \frac{V_s}{V_m} = \varphi' \frac{K_7}{1 + K_8[Q_m]}.
 \end{aligned}
 \quad (14)$$

Согласно этому уравнению, удерживание НДМА может быть описано линейной зависимостью вида  $1/k' = a[Q_m] + b$ , что подтверждается полученными результатами (табл. 1).

*Влияние буферного раствора.* Удерживание компонентов определяется как степенью их ионизации, так и удерживанием различных форм компонентов на сорбенте. Данные по кислотно-основным свойствам характеризуют разделяемые вещества как слабые основания ( $pK_a$ ):

гидразин (8.07), метилгидразин (7.87), НДМГ (7.21), ТМТ (6.10).

Для изучения удерживания выбран диапазон рН 3.3–6.4, поскольку в данных условиях гидрофобизованные силикагели стабильны, а разделяемые компоненты пробы существуют в виде катионов и способны к образованию ионных пар. Пример зависимости удерживания от рН элюен-

та, полученной на сорбенте Synergi Hydro RP, показан на рис. 3.

При уменьшении pH изученного диапазона наблюдается уменьшение удерживания и селективности разделения компонентов, причем это сильнее выражено для более сильноудерживаемых компонентов. По-видимому, добавка уксусной кислоты, применявшаяся для изменения pH, приводит к уменьшению полярности подвижной фазы и увеличению ее элюирующей способности. Кроме того, добавка кислоты способствует подавлению диссоциации силанольных групп, способных к удерживанию положительно-заряженных компонентов.

Увеличение pH элюента приводит к возрастанию удерживания ТМТ во всем изученном диапазоне, в то время как для других компонентов после достижения максимума при pH 5.4 наблюдается некоторое снижение удерживания. Подобное поведение можно объяснить тем, что при более высоких pH компоненты депротонируются и доля их молекулярной формы становится более значительной. В отличие от гидразинов молекулярная форма ТМТ характеризуется очень сильным удерживанием, что и приводит к значительному увеличению удерживания этого вещества. Таким образом, в условиях, когда необходимо существенно уменьшать время удерживания ТМТ, выбор pH подвижной фазы является важным параметром оптимизации ее состава.

Применение буферных растворов помимо традиционной роли – поддержания pH элюента и предотвращения нарушения равновесия на колонке – в режиме ион-парной ВЭЖХ позволяет гибко регулировать удерживание. Согласно уравнению (7), удерживание веществ определяется также концентрацией буферного раствора, природой (гидрофобностью) противо- и ко-ионов. Выбор более гидрофобного коиона способен повысить устойчивость ионной пары, образуемой коионом и ИПР, и привести к уменьшению удерживания разделяемых компонентов. Наоборот, значительная концентрация противоина с гидрофобными свойствами, например, перхлората, может вносить сопоставимый вклад в удерживание, что и органический ИПР. Однако изменение концентрации буферного раствора – более предсказуемый фактор оптимизации удерживания, и влияние этого параметра изучено на примере использования ацетатно-аммонийного буфера.

Согласно стехиометрической модели АИП влияние концентрации буферного раствора (коионов) после преобразования выражения (7), может быть описано зависимостью вида:

$$1/k' = a[C_m] + b, \quad (15)$$

принимая в качестве допущений, что ацетат-ион в качестве противоина обладает весьма слабыми ион-парными свойствами и равновесная концен-

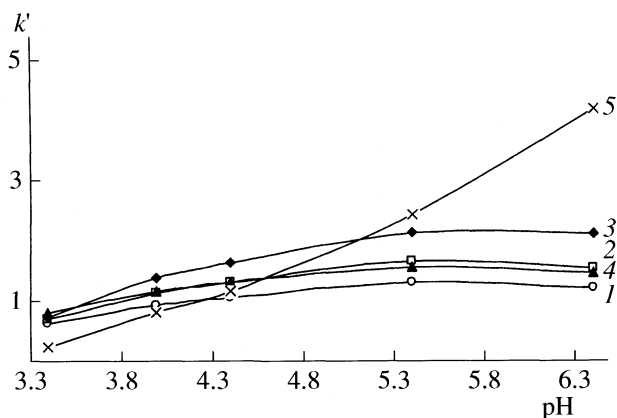


Рис. 3. Влияние pH на удерживание компонентов. Условия: Synergi Hydro RP, 4% ацетонитрила, 3 мМ октилсульфоната натрия, 150 мМ буферного раствора. Коэффициент емкости ТМТ нормирован на коэффициент 0.1. Обозначения см. рис. 1.

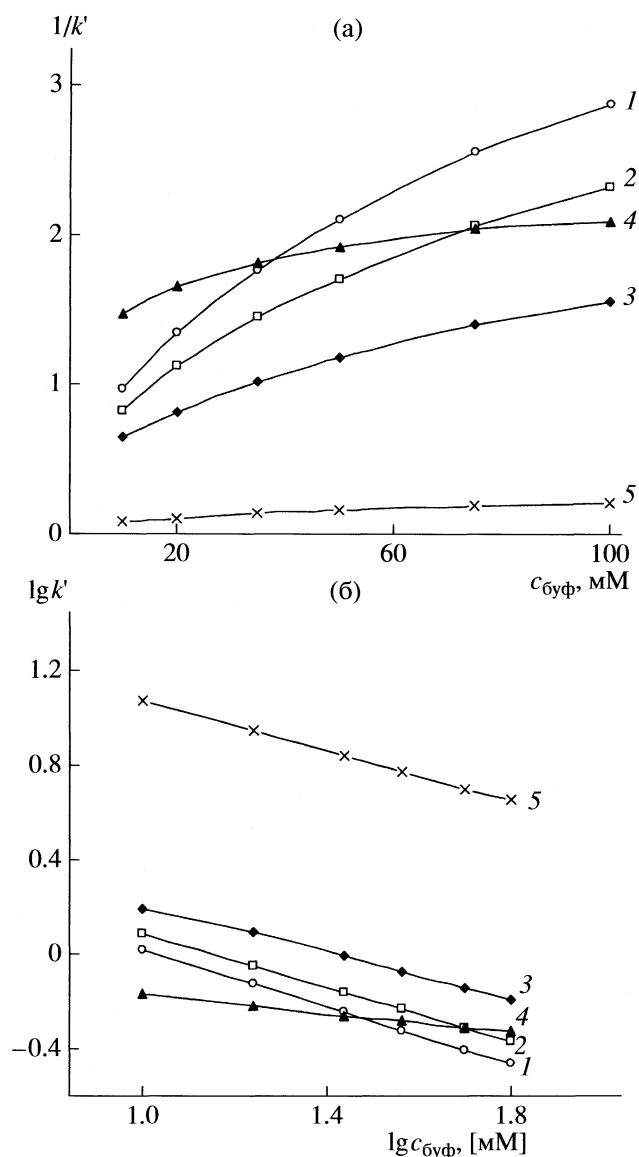
трация ИПР в элюенте  $[Q_m]$  остается постоянной при изменении концентрации буферного раствора в изучаемом диапазоне.

Исходя из допущений реализации модели ДИО, когда поверхность гидрофобизованного силикагеля превращается в катионообменник, удерживание должно подчиняться зависимости  $\lg k' = -\lg [C_m] + b$ , известной для ионообменной хроматографии. Нестехиометрическая модель Стальберга также характеризуется прямолинейной зависимостью удерживания от концентрации ИПР в билогарифмических координатах, но с угловым коэффициентом  $-0.25$ :  $\lg k' = -0.25 \lg [C_m] + b$  [3, 6, 7].

Экспериментальные зависимости, полученные на колонке Synergi Hydro RP, в билогарифмических координатах и координатах  $1/k' - c_{\text{буф}}$  представлены на рис. 4. Зависимости, полученные на других сорбентах, имеют аналогичный вид.

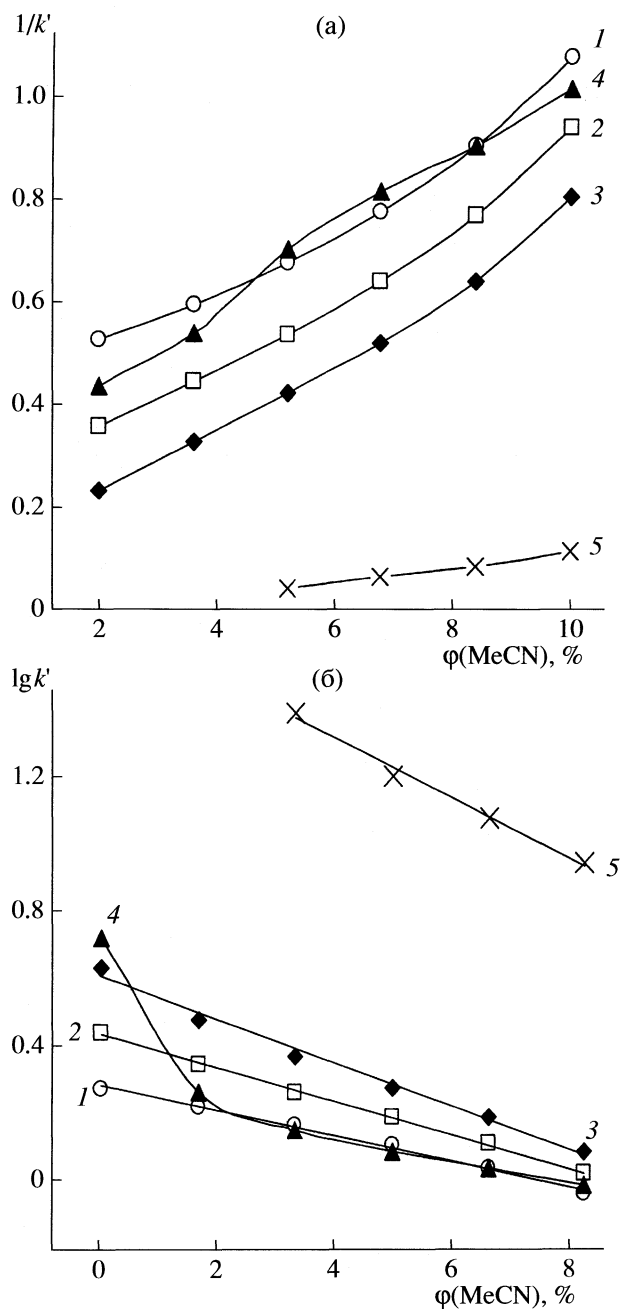
Анализ данных методом наименьших квадратов (табл. 2) показал, что применение билогарифмических координат позволяет получить прямолинейную зависимость, однако отличие коэффициентов пропорциональности от  $-0.25$  и  $-1$  не позволяет говорить о корректности модели Стальберга или модели ДИО для описания механизма удерживания компонентов при изменении концентрации буферного раствора.

Влияние концентрации буферного раствора в координатах  $1/k' - [C_m]$  не описывается прямолинейной зависимостью: при возрастании концентрации буфера наблюдается отрицательное отклонение  $1/k'$  от ожидаемого при экстраполяции начального участка кривой. Большее увеличение удерживания, чем предполагает зависимость (14), по-видимому, связано с дополнительно проявляющимся “эффектом высаливания”, действие которого увеличивает концентрацию ИПР (в виде



**Рис. 4.** Зависимости удерживания компонентов от концентрации буфера в элюенте в координатах  $1/k' - c_{\text{буф}}$  (а) и  $\lg k' - \lg c_{\text{буф}}$  (б). Условия: Диасфер 110-С<sub>4</sub>, 2% ацетонитрила, 5 мМ октилсульфоната натрия, pH 5.4. Обозначения см. рис. 1.

ионной пары с коионом соли) в фазе сорбента при возрастании ионной силы [8]. Косвенно о возрастании концентрации ИПР на поверхности сорбента с повышением концентрации соли можно судить по снижению удерживания НДМА, поскольку в результате возрастания сорбции ИПР уменьшается площадь доступной для сорбции НДМА поверхности. При этом, следует отметить, что в условиях ОФ ВЭЖХ (в отсутствие ИПР) наблюдается ожидаемое возрастание удерживания НДМА при увеличении концентрации буферного раствора.



**Рис. 5.** Графическое описание зависимости удерживания от объемного содержания ацетонитрила в элюенте в координатах  $1/k' - \phi$  (а) и  $\lg k' - \phi$  (б). Условия: колонка Synergi Hydro RP, 5 мМ октилсульфоната натрия, 150 мМ буферного раствора, pH 5.4. Обозначения см. рис. 1.

Итак, влияние концентрации буферного раствора на удерживание компонентов в режиме ИПХ имеет сложный характер. Для описания удерживания удобно пользоваться эмпирической зависимостью в билогарифмических координатах, когда наблюдается прямая пропорциональность  $\lg k'$  от  $\lg [C_m]$ .

**Таблица 2.** Параметры аппроксимации удерживания компонентов от содержания буферного раствора в различных координатах

Вещество	$1/k' = ac + b$			$\lg k' = algc + b$		
	$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
Synergi Hydro RP						
Гидразин	$0.0035 \pm 0.0002$	$0.24 \pm 0.03$	0.9902	$-0.61 \pm 0.01$	$1.44 \pm 0.02$	0.9993
Метилгидразин	$0.0029 \pm 0.0002$	$0.20 \pm 0.02$	0.9927	$-0.610 \pm 0.009$	$1.52 \pm 0.02$	0.9996
НДМГ	$0.0024 \pm 0.0001$	$0.16 \pm 0.02$	0.9929	$-0.611 \pm 0.008$	$1.62 \pm 0.02$	0.9997
НДМА	$0.0010 \pm 0.0001$	$0.67 \pm 0.02$	0.9635	–	–	–
ТМТ	$0.0002 \pm 0.00003$	$0.025 \pm 0.004$	0.9762	$-0.50 \pm 0.02$	$2.31 \pm 0.04$	0.9967
Диасфер 110-С <sub>4</sub>						
Гидразин	$0.021 \pm 0.002$	$0.92 \pm 0.11$	0.97	$-0.481 \pm 0.004$	$0.497 \pm 0.006$	0.9997
Метилгидразин	$0.017 \pm 0.00215$	$0.79 \pm 0.08$	0.9698	$-0.458 \pm 0.002$	$0.546 \pm 0.004$	0.999
НДМГ	$0.0101 \pm 0.0009$	$0.62 \pm 0.05$	0.9703	$-0.393 \pm 0.008$	$0.59 \pm 0.01$	0.9983
НДМА	$0.007 \pm 0.001$	$1.52 \pm 0.07$	0.8913	–	–	–
ТМТ	$0.0015 \pm 0.0001$	$0.082 \pm 0.008$	0.9645	$-0.422 \pm 0.004$	$1.50 \pm 0.06$	0.9997
Диасфер 110-С <sub>8</sub>						
Гидразин	$0.0056 \pm 0.0003$	$0.15 \pm 0.02$	0.9869	$-0.56 \pm 0.02$	$1.26 \pm 0.03$	0.994
Метилгидразин	$0.0047 \pm 0.0002$	$0.14 \pm 0.02$	0.9856	$-0.54 \pm 0.02$	$1.30 \pm 0.03$	0.994
НДМГ	$0.0038 \pm 0.0002$	$0.12 \pm 0.01$	0.9845	$-0.52 \pm 0.02$	$1.35 \pm 0.03$	0.9937
НДМА	$0.002 \pm 0.0002$	$0.48 \pm 0.01$	0.9682	–	–	–
ТМТ	$0.0004 \pm 0.00003$	$0.025 \pm 0.002$	0.968	$-0.39 \pm 0.01$	$1.95 \pm 0.02$	0.9944
Диасфер 110-С <sub>16</sub>						
Гидразин	$0.0035 \pm 0.0002$	$0.20 \pm 0.02$	0.9912	$-0.59 \pm 0.01$	$1.43 \pm 0.02$	0.9985
Метилгидразин	$0.0029 \pm 0.0001$	$0.17 \pm 0.01$	0.9917	$-0.58 \pm 0.01$	$1.48 \pm 0.02$	0.9982
НДМГ	$0.0024 \pm 0.00009$	$0.14 \pm 0.01$	0.9925	$-0.57 \pm 0.01$	$1.55 \pm 0.02$	0.9978
НДМА	$0.0011 \pm 0.0001$	$0.57 \pm 0.02$	0.9266	–	–	–
ТМТ	$0.00026 \pm 0.00001$	$0.026 \pm 0.002$	0.9859	$-0.449 \pm 0.005$	$2.16 \pm 0.01$	0.9993

*Влияние органического модификатора.* Для описания влияния органического растворителя в ион- парной ВЭЖХ используют зависимости, принятые в ОФ ВЭЖХ для бинарных элюентов. Наиболее распространено уравнение Снайдера [9]:

$$\lg k' = \lg k'_0 - b\phi, \quad (16)$$

где  $\phi$  – объемная доля органического модификатора. Эта зависимость довольно часто используется и для ИПХ [10–13]. Среди других уравнений ОФ ВЭЖХ известны зависимость Снайдера–Сочевинского [14]:

$$\lg k' = \text{const} - b\lg \phi, \quad (17)$$

квадратичная зависимость [2, 5]:

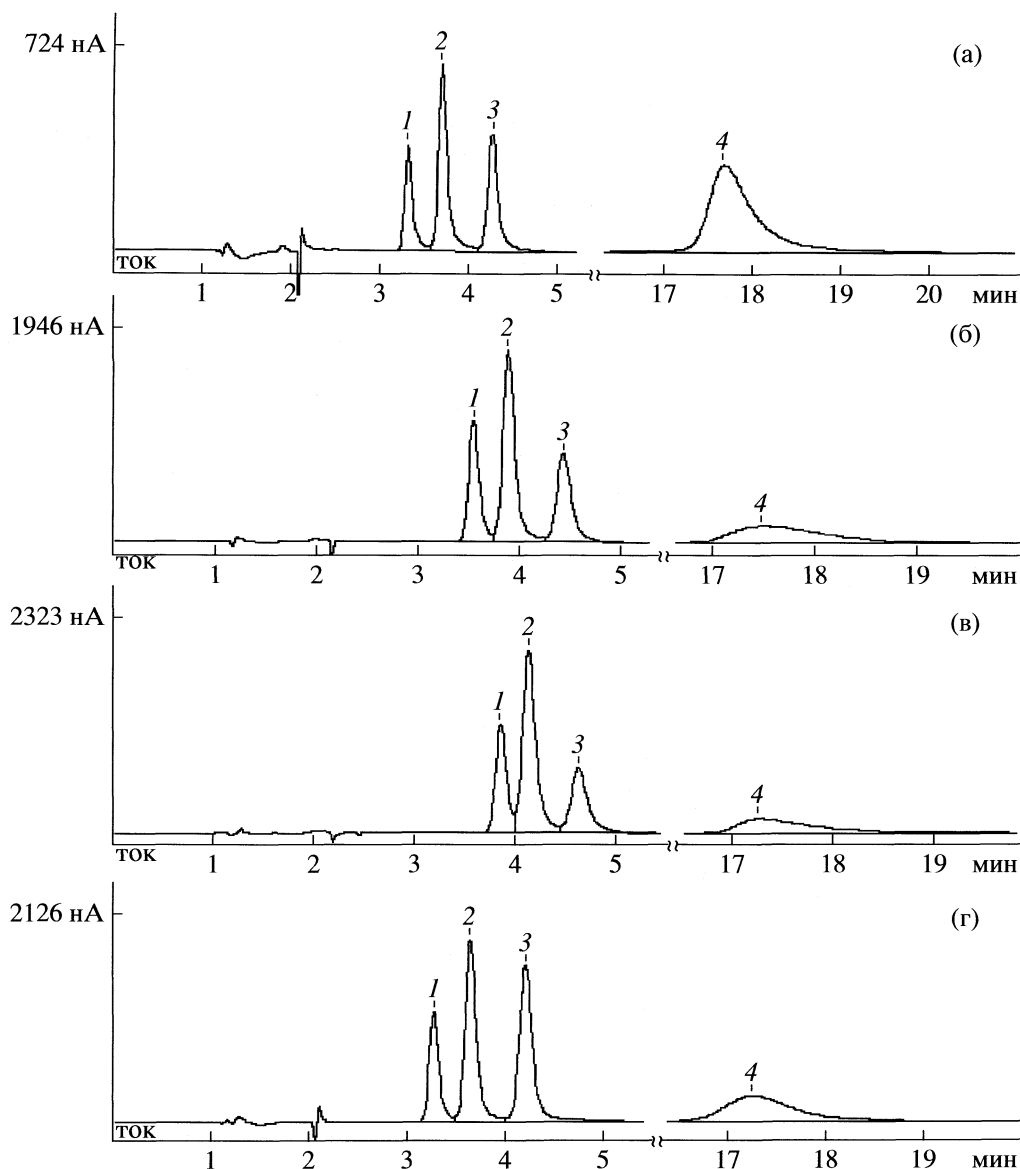
$$\lg k' = a\phi(\text{MeCN})^2 + b\phi(\text{MeCN}) + d, \quad (18)$$

Парнелла [15]:

$$1/k' = a\phi + b. \quad (19)$$

Проведена оценка применимости всех четырех уравнений для описания удерживания компонентов при варьировании концентрации ацетонитрила. Показано отсутствие линейной зависимости в координатах  $1/k' - \phi$  для всех изученных компонентов (рис. 5а). Применение координат  $\lg k' - \phi$  приемлемо для гидразинов и ТМТ (рис. 5б), являющихся катионами и образующих ионные пары с ИПР: линейная и квадратичная зависимости выполняются с  $R^2 > 0.99$  (табл. 3). В то же время для предсказания удерживания нейтрального НДМА лучше подходит зависимость в координатах  $\lg k' - \lg \phi$ .

*Хроматографические условия разделения компонентов.* На рис. 6 представлено разделение смеси гидразинов и ТМТ для алкилсульфонатов с разной длиной цепи, характеризующееся примерно одинаковым удерживанием компонентов. Рассматривая данные при постоянном содержании ИПР (хроматограммы а–в), следует отметить, что уменьшение алкильного радикала от С<sub>9</sub> к С<sub>7</sub> возможно компенсировать уменьшением концен-



**Рис. 6.** Влияние состава элюента на удерживание компонентов. Условия: Диасфер 110-С<sub>8</sub>, 6% ацетонитрила, 3.5 (а), 20 (б), 75 мМ (в, г) буферного раствора; 2.5 мМ гептилсульфоната (а), 2.5 (б) и 9 мМ (г) октилсульфоната натрия, 2.5 мМ нонилсульфоната натрия (б). Амперометрическое детектирование. Компоненты: гидразин (1), метилгидразин (2), НДМГ (3) и ТМТ (4).

трации буферного раствора в элюенте, хотя при этом разделение смеси гидразинов несколько ухудшается из-за уменьшения селективности. Для более короткоцепочечных алкилсульфонатов при концентрации ИПР, равной 2.5 мМ вообще не удалось отметить увеличения удерживания гидразинов по сравнению с ОФ ВЭЖХ.

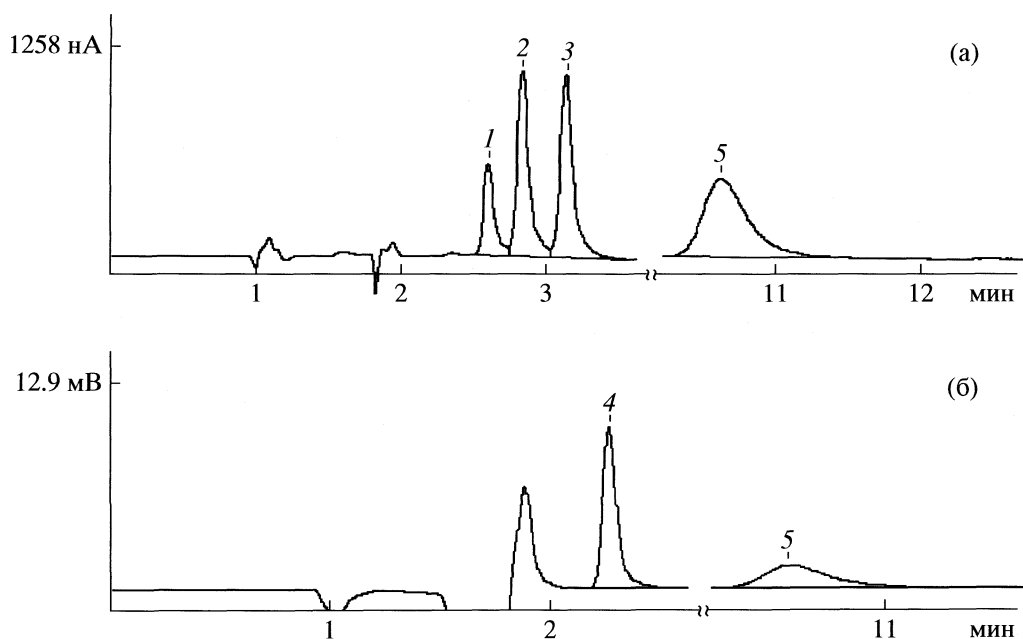
На примере сравнения хроматограмм б и г рис. 6, полученных с применением октилсульфоната, видно, что улучшить селективность разделения гидразинов можно увеличением концентрации ИПР и при этом достичь селективности, обеспечиваемой более длинноцепочечным нонилсульфонатом. Та-

ким образом, среди факторов, улучшающих селективность разделения исследуемых компонентов, надо выделить увеличение длины алкильного радикала и концентрацию ИПР в элюенте. При этом надо учитывать, что влияние концентрации ИПР на удерживание носит характер гиперболы (рис. 2) и увеличение концентрации ИПР в области больших концентраций ИПР мало влияет на удерживание.

При использовании ИПХ минимизация расхода реагента – один из решающих факторов выбора условий. С этой точки зрения концентрация ИПР в элюенте должна быть минимальной при

Таблица 3. Параметры аппроксимации зависимостей удерживания компонентов от объемной доли ацетонитрила в различных координатах

Вещество	$\lg k' = a - b\varphi$			$\lg k' = a - b\varphi + d\varphi^2$			$\lg k' = a - b\lg\varphi$			
	$a$	$b \times 10^2$	$R^2$	$a$	$b \times 10^2$	$d \times 10^4$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
Synergi Hydro RP										
Гидразин	0.293 ± 0.008	3.2 ± 0.1	0.9962	0.270 ± 0.004	2.2 ± 0.1	8 ± 1	0.9998	0.35 ± 0.05	0.35 ± 0.06	0.9190
Метилгидразин	0.434 ± 0.004	4.06 ± 0.06	0.9994	Коэффициент $d$ незначим				0.51 ± 0.05	0.45 ± 0.06	0.9446
НДМГ	0.577 ± 0.006	4.9 ± 0.9	0.9989	Коэффициент $d$ незначим				0.67 ± 0.05	0.54 ± 0.07	0.9580
НДМА	0.31 ± 0.03	3.3 ± 0.4	0.9585	0.38 ± 0.03	6 ± 1	26 ± 9	0.9962	0.386 ± 0.008	0.39 ± 0.01	0.9976
ТМТ	1.67 ± 0.04	7.3 ± 0.5	0.9912	1.81 ± 0.09	12 ± 3	30 ± 20	0.9976	2.06 ± 0.04	1.10 ± 0.05	0.9961
Диасфер 110-С <sub>4</sub>										
Гидразин	-0.1965 ± 0.0002	2.391 ± 0.008	1	-0.1971 ± 0.0003	2.33 ± 0.03	11 ± 5	1	-0.216 ± 0.007	0.12 ± 0.02	0.9589
Метилгидразин	-0.087 ± 0.003	3.3 ± 0.1	0.9979	-0.0788 ± 0.0002	4.15 ± 0.02	16.8 ± 0.4	1	-0.114 ± 0.007	0.16 ± 0.02	0.9762
НДМГ	0.100 ± 0.007	4.7 ± 0.2	0.9946	0.1197 ± 0.0003	6.60 ± 0.03	38.6 ± 0.6	1	0.063 ± 0.009	0.23 ± 0.02	0.9839
НДМА	-0.16 ± 0.01	4.1 ± 0.4	0.9799	-0.131 ± 0.009	7.2 ± 0.9	60 ± 20	0.9985	-0.194 ± 0.003	0.202 ± 0.008	0.9965
ТМТ	1.17 ± 0.03	14 ± 1	0.9892	1.247 ± 0.008	21.6 ± 0.8	160 ± 10	0.9999	1.06 ± 0.02	0.67 ± 0.05	0.9908
Диасфер 110-С <sub>8</sub>										
Гидразин	0.826 ± 0.003	4.55 ± 0.05	0.9997	Коэффициент $d$ незначим				0.88 ± 0.04	0.44 ± 0.06	0.9654
Метилгидразин	0.928 ± 0.009	5.3 ± 0.2	0.9982	0.95 ± 0.01	6.5 ± 0.4	12 ± 4	0.9998	1.00 ± 0.04	0.52 ± 0.06	0.9753
НДМГ	1.06 ± 0.02	6.3 ± 0.3	0.9949	1.11 ± 0.02	8.7 ± 0.7	24 ± 7	0.9996	1.15 ± 0.04	0.62 ± 0.06	0.9835
НДМА	0.47 ± 0.02	3.3 ± 0.3	0.9814	0.52 ± 0.02	6 ± 1	20 ± 10	0.9968	0.52 ± 0.01	0.33 ± 0.02	0.9945
ТМТ	2.25 ± 0.07	13 ± 1	0.9814	2.45 ± 0.03	23 ± 2	100 ± 20	0.9996	2.44 ± 0.04	1.31 ± 0.06	0.9961
Диасфер 110-С <sub>16</sub>										
Гидразин	0.354 ± 0.008	4.1 ± 0.1	0.9976	0.34 ± 0.01	3.4 ± 0.5	-6 ± 4	0.9988	0.43 ± 0.05	0.45 ± 0.07	0.9338
Метилгидразин	0.489 ± 0.007	4.9 ± 0.01	0.9988	0.49 ± 0.02	5.2 ± 0.6	2 ± 1	0.9989	0.59 ± 0.05	0.55 ± 0.07	0.9538
НДМГ	0.62 ± 0.01	5.7 ± 0.2	0.9977	0.65 ± 0.02	6.7 ± 0.7	9 ± 5	0.9990	0.74 ± 0.05	0.64 ± 0.07	0.9641
НДМА	0.26 ± 0.02	2.4 ± 0.3	0.9656	0.30 ± 0.02	4.4 ± 0.8	17 ± 6	0.9925	0.312 ± 0.009	0.275 ± 0.01	0.9948
ТМТ	1.74 ± 0.04	8.8 ± 0.7	0.9837	1.87 ± 0.02	14.4 ± 0.9	47 ± 7	0.9993	1.93 ± 0.05	1.01 ± 0.06	0.9893



**Рис. 7.** Хроматограмма смеси компонентов на последовательно соединенных детекторах: амперометрическом (а) и спектрофотометрическом (б). Условия: Диасфер 110-С<sub>16</sub>, 8% ацетонитрила, 2 мМ октилсульфоната натрия, 150 мМ буферного раствора, рН 4.4. Компоненты: гидразин (1), метилгидразин (2), НДМГ (3), НДМА (4) и ТМТ (5).

удовлетворительном разделении гидразинов, при этом также следует минимизировать время анализа, т.е. время выхода последнего компонента системы – ТМТ, на удерживание которого в значительной степени влияет рН элюента и содержание органического модификатора. Кроме того, поиск оптимальных условий проводили на колонке Диасфер 110-С<sub>16</sub> – наиболее гидрофобной из исследованных, что позволяет добиваться более сильного удерживания ионных пар.

На основании полученных зависимостей удерживания компонентов от состава подвижной фазы были предложены следующие условия: колонка Диасфер 110-С<sub>16</sub>, состав элюента – 8% ацетонитрила, 2 мМ октилсульфоната натрия, 150 мМ буферного раствора, рН 4.4. Хроматограммы смеси компонентов в этих условиях приведены на рис. 7.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду. М.: Анкил, 2000. 640 с.
2. Шатиц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
3. Hearn M.T.W. Ion Pair Chromatography Theory and Biological and Pharmaceutical Applications. N.Y.: M. Dekker, V. 31. 1985. 294 p.
4. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии / Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 399 с.
5. McBride W.R., Kruse H.W. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 5. P. 572.
6. Басова Е.М., Большова Т.М., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. 1996. № 7. С. 694.
7. Horvath C., Melander W., Molnar I. and Molnar P. // Anal. Chem. 1977. V. 49. № 14. P. 2295.
8. Stahlberg J. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 855. P. 3.
9. Soczewinski E. // Ibid. 2002. V. 965. № 1–2. P. 109.
10. Gilar M., Fountain K. J. // Ibid. 2002. V. 958. P. 167.
11. Uesugi T., Sano K. // J. Chromatogr. B. 1997. V. 703. P. 63.
12. Waksmundzka-Hajnos M. // Ibid. 1998. V. 717. P. 93.
13. Bieganowska M., Soczewinski E., Janowska M. // Chromatographia. 1984. V. 18. № 2. P. 99.
14. Soczewinski E. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 965. P. 109.
15. Mcann M., Purnell J.H., Wellington C.A. // Faraday Soc. Symp. Series. 1980. V. 15. P. 82.



УДК 541.139:536.7

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИНТЕРКАЛЯЦИИ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ НИКЕЛЕМ

© 2009 г. Н. Т. Покладок, И. И. Григорчак

Национальный университет “Львовская политехника”

E-mail: Ivangr@rambler.ru; npokladok@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.12.2007 г.

Установлено, что влияние магнитного поля на термодинамические и кинетические параметры формирования интеркалятов  $Ni_xGaSe$  становится актуальным при концентрациях внедренного никеля, которые обеспечивают взаимодействие между магнитными моментами “гостевого” компонента и образование зародышей супермагнитной фазы. Указанное взаимодействие в соединениях  $Ni_xGaSe$  увеличивает изменение энергии Гиббса процесса интеркалирования в магнитном поле, как и зеэмановская делокализация носителей тока при комнатной температуре. Самое высокое сопротивление стадии переноса заряда в процессе интеркалирования никелем селенида галлия получено для двухфазных состояний без магнитного поля. Самое существенное изменение энергетического рельефа для переноса заряда в интеркалятах  $Ni_xGaSe$ , полученных в магнитном поле, выявлено для высоких значений  $x$  однофазных областей, для которых присутствуют температурные окрестности инверсии температурного коэффициента удельного сопротивления, что совпадает со значительным возрастанием реальной части диэлектрической проницаемости и коррелирует с появлением ярко выраженного максимума диэлектрической проницаемости, измеренной при инфранизких частотах.

Интеркаляция полупроводниковых материалов-“хозяев”  $3d$ -элементами вызывает повышенный интерес, обусловленный быстрым развитием наноматематизма в целом и спинтроники, в частности [1, 2]. Особый интерес проявляется к наноструктурам с чередующимися полупроводниковыми и магнитоактивными нанослоями – спиновые конденсаторы [3] и магнетоэлектреты [4]. Можно констатировать определенный прогресс в технологии получения таких структур [5–7] и выяснении некоторых их физических свойств. Однако, по нашим данным, сегодня отсутствуют систематические исследования фазово-термодинамических и кинетических параметров образования соединений с гигантским магниторезистивным эффектом, в частности исследования влияния магнитного поля на процесс формирования. Этому и посвящена данная работа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах базовым объектом (материалом-“хозяином”) выступал селенид галлия ( $GaSe$ ). Выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера монокристаллы обладали ярко выраженной слоистой структурой и  $p$ -типом проводимости. Ширина запрещенной зоны (по оптическим данным) составляла 2.02 эВ. Неконтролируемые дефекты, которые обеспечивают проводимость в интервале температур 77–300 К, были магнито-индиффе-

рентными: наложение постоянного магнитного поля напряженностью 2.85 кЭ как вдоль, так и поперек кристаллографической оси  $c$  не вызывало существенных изменений в величинах удельного сопротивления и мнимой части комплексного импеданса во всем частотном диапазоне ( $10^{-2}$ – $10^6$  Гц), измерение которого осуществлялось с помощью комплекса “AUTOLAB” (Голландия), укомплектованного компьютерными программами FRA-2 и GPES.

Как известно [8], селенид галлия характеризуется присутствием так называемых “гостевых” позиций – ориентированных перпендикулярно к кристаллографической оси  $c$  областей действия слабых ван-дер-ваальсовых сил. Внедрение в определенные внутрикристаллические промежутки чужеродных ионов, атомов или молекул известно как явление интеркаляции [9]. Именно интеркаляционным способом были сформированы исследуемые структуры, в которых “гостевым” компонентом выступал Ni. Его внедрение достигалось электрохимическим методом [10], который позволял контролировать одновременно термодинамические параметры процесса методом ЭДС [11] и кинетические характеристики с помощью импедансной спектроскопии.

Определенные ограничения параметров режимов электрохимического способа интеркалирования  $d$ -элементами, обусловленные их невысо-

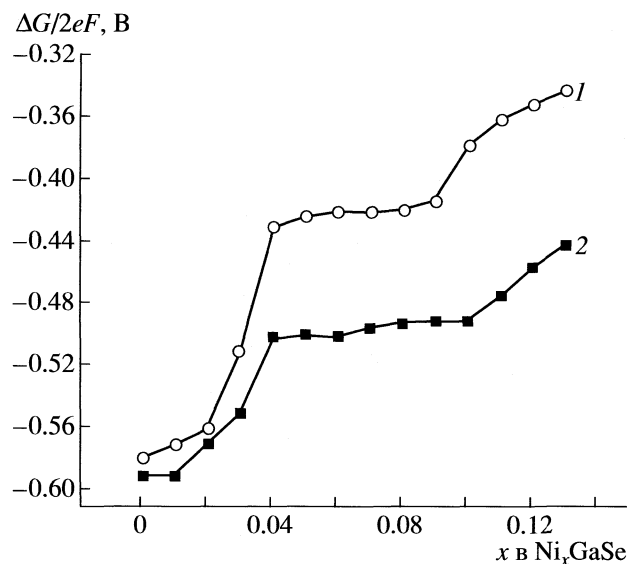


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса реакции интеркаляции никеля в GaSe в нормальных условиях (1) и в магнитном поле (2).

ким потенциалом выделения (что сужает область регулирования потенциалами процесса, при которых невозможна металлизация поверхности, или вхождение гидратированных комплексов), были учтены путем проведения процесса в гальваностатическом режиме при очень низких плотностях тока ( $\leq 70$  нА/мм<sup>2</sup>). Процесс интеркаляции проводили как в отсутствие магнитного поля, так и при наложении его вдоль кристаллографической оси *c*. Все электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке с насыщенным водным раствором NiSO<sub>4</sub>. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, отделенный от рабочего электролита агар-агаровым мостом.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно на рис. 1, в исследованном концентрационном интервале “гостевой” нагрузки  $0 < x \leq 0.04$  и  $0.09 < x \leq 0.13$  (*x* – количество внедренных атомов никеля, приходящихся на одну формульную единицу селенида галлия) образуется ряд нестехиометрических соединений интеркалирования Ni<sub>*x*</sub>GaSe. Соответствующие хронопотенциограммы для каждого измеренного значения *x* представляли собой прямые, параллельные оси времени, смещенные по оси ординат пропорционально количеству пропущенного электричества [12]. Область независимости изменения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) реакции внедрения Ni<sup>2+</sup> – это двухфазная область, в которой одновременно сосуществуют две фазы Ni<sub>0.04</sub>GaSe и Ni<sub>0.09</sub>GaSe. В данной области производная  $dx/d(\Delta G)$  стремится к бесконечности, что указывает на фазовый переход пер-

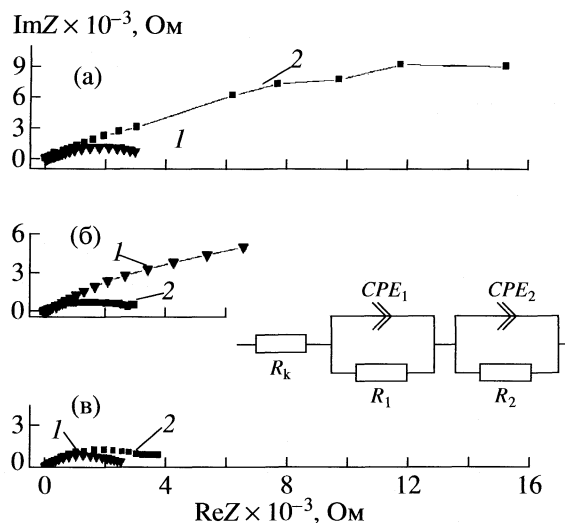


Рис. 2. Диаграммы Найквиста для соединений Ni<sub>*x*</sub>GaSe, получаемых без приложения магнитного поля (1) и в его присутствии (2) при *x* = 0.11 (а), 0.06 (б) и 0 (в).

вого рода. Проведение процесса интеркаляции в магнитном поле приводит к сдвигу равновесного электродного потенциала Ni<sub>*x*</sub>GaSe в отрицательную относительно хлор-серебряного электрода сравнения область.

Таким образом, всю фазовую диаграмму можно разделить на три концентрационные области (рис. 1). В первой – приложенное магнитное поле практически не меняет  $\Delta G(x)$ . Фазовый переход I рода (двухфазная область II) вызван магнитным изменением энергии Гиббса процесса интеркаляции, значение которого составляет  $\sim 160$  мэВ и растет с увеличением *x* в области III.

Характер полученных термодинамических закономерностей хорошо сопряжен с закономерностями влияния магнитного поля на кинетические параметры процесса формирования интеркалятов (рис. 2). Имеем практически одинаковый вид диаграмм Найквиста в области I и их значительную трансформацию в областях II и III с сохранением кинетического контроля. При этом в области II изменения не только количественного характера (рост последовательного эквивалентного сопротивления (*ESR*), под которым будем понимать сумму сопротивлений стадии переноса заряда через межфазную границу электролит||GaSe и через потенциальный рельеф GaSe при интеркаляции в отсутствие магнитного поля), но и качественного – ротация значений *ESR* формирования двухфазного состояния интеркалятов в магнитном поле и без него. Параметрическая идентификация полученных импедансных зависимостей с использованием компьютерной программы ZVEW-2 показала, что приведенные диаграммы Найквиста

могут быть смоделированы эквивалентной электрической схемой элемента постоянной фазы  $CPE$ , импеданс которого в комплексной плоскости выражается как:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (1)$$

где  $A$  – фактор пропорциональности;  $n$  – экспоненциальный показатель (фазовое отклонение, отображает распределение емкости,  $n \sim 0.9$ ). При этом другое параллельное – звено  $R_2CPE_2$ , которое в соответствии с моделью Войта [13] отображает перенесение заряда через энергетический рельеф кристалла, доминирует ( $R_2 > R_1$ ,  $CPE_2 > CPE_1$ ) для интеркалята с  $x = 0.06$ , полученного в отсутствие магнитного поля, а для интеркалята с  $x = 0.11$ , полученного в магнитном поле. Отметим, что отсутствие пересечения низкочастотных веток диаграмм Найквиста с осью действительных значений комплексного импеданса для отмеченных концентраций внедренного никеля по данным импедансной параметризации в исследуемой частотной области обусловлено очень высокими значениями  $R_2$  и “искаженной емкости”  $CPE_2$ .

Для выяснения природы такой корреляции сначала проанализируем уравнение для изменения энергии Гиббса  $\Delta G(x)$  интеркаляционного процесса [14]:

$$\Delta G(x) = \mu_i(x) - \mu_0 = kT \ln \left| \frac{x}{1-x} \right| + N\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L\partial C/\partial x + E_0, \quad (2)$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал внедренного никеля в селениде галлия;  $\mu_0$  – химический потенциал никеля в металлическом никеле;  $k$  – постоянная Больцмана;  $N$  – число ближних соседних мест;  $\omega$  – энергия взаимодействия внедренных “гостевых” компонентов;  $E_F$  – положение уровня Ферми;  $C$  – расстояние между слоями;  $L$  – коэффициент, который определяется потенциальной функцией Леннарда-Джонса,  $E_0$  – энергия взаимодействия “гость–хозяин”.

Прежде всего, поведение термодинамических и кинетических параметров в двухфазных (II) и однофазных (I, III) областях дает основания исключить из рассмотрения влияние лоренцевской силы, как несущественной для нашего случая. Далее, если принять во внимание приближения о независимости  $E_0$  от концентрации внедренного “гостевого” компонента [9], а также то, что в указанном контексте конфигурационная энтропия (первый член уравнения (2)) и изменение параметра решетки (четвертый член уравнения (2)), также непосредственно не отвечают за наблюдаемое влияние магнитного поля на термодинамику и кинетику процесса формирования интеркалята, поскольку их вклад максимален при наименьших значениях  $x$  [15, 16], то ответственными за наблю-

даемые закономерности естественно рассматривать явления, связанные

1) со взаимодействием между магнитными моментами “гостевого” компонента и возможным формированием суперпарамагнитного [17] состояния и соответственным упорядочением в магнитном поле магнитоактивных фаз;

2) с влиянием магнитного поля на электронную подсистему соединений интеркалирования, что вызывает эффекты зеэмановской локализации или делокализации носителей тока [5].

В первом случае магнитное поле вызовет лучшее упорядочение магнитоактивной фазы и, таким образом, обусловит наблюдаемый выигрыш энергии при внедрении никеля в магнитном поле по сравнению с его внедрением в отсутствие последнего. Это хорошо согласуется с наличием трех областей фазовой диаграммы: в первой – взаимодействие между магнитными моментами “гостевого” компонента не визуализируется вследствие недостаточного расстояния между “гостевыми компонентами”; во второй – она начинает проявляться и закономерно интенсифицируется с ростом концентрации внедренного никеля с распространением на третью область.

В другом случае выигрыш энергии будет иметь место, если под действием магнитного поля свободные энергетические состояния для внедренных электронов будут лежать дальше от дна зоны проводимости (потолка валентной зоны). Именно это станет возможным при зеэмановской делокализации.

О наличии вклада последнего фактора свидетельствуют результаты исследования частотной зависимости электропроводности интеркалированных образцов, полученных в магнитном поле и без него (рис. 3). Как видно, во всем исследуемом частотном диапазоне сопротивление, измеренное при комнатной температуре (как и данные, приведенные на рис. 2), параллельно к кристаллографической оси  $c$ , меньше для интеркалятов, полученных в магнитном поле, что и должно наблюдаться при зеэмановской делокализации носителей тока и размещении энергетических валентных уровней “гостевого” компонента вблизи уровня Ферми. Именно на изменение энергетической топологии примесных состояний в определенной области указывает рост частотной дисперсии удельного сопротивления (рис. 3, кривая 2). Больше того, обработка частотных зависимостей комплексного импеданса (измеренных при разных температурах) согласно теории Джеболла–Полака [18] и по методике [19] позволила получить характеристику температурного поведения плотностей состояний на уровне Ферми ( $N_F$ ) и разброс ловушечных центров вблизи него ( $J$ ) (рис. 4), а также прийти к выводу о более упорядоченной примесной энер-

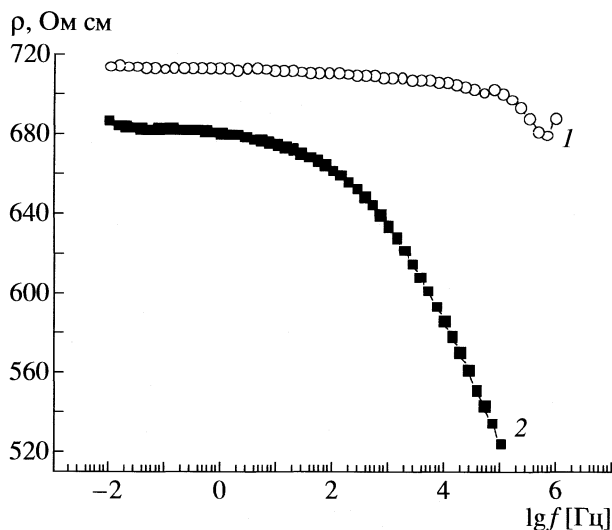


Рис. 3. Частотные зависимости сопротивления вдоль оси  $c$  для  $\text{Ni}_{0.13}\text{GaSe}$ , полученного в нормальных условиях (1) и в магнитном поле (2), измеренного при комнатной температуре.

гетической структуре интеркалятов, полученных в магнитном поле.

Исходя из этого, можно предположить, что природа двуфазной области II обусловлена сосуществованием неупорядоченной и магнитоупорядоченной фаз, на границе которых следует ожидать сильного рассеивания. Это и наблюдается при проведении процесса интеркаляции без наложения магнитного поля (рис. 2, звено  $R_2CPE_2$  для  $x = 0.06$ ). В присутствии магнитного поля межфазное рассеивание существенно понижается, а значит, и падает  $ESR$ . Для однофазных областей III, хотя межфазный барьер и исчезает, но  $ESR$  существенно растет. Очевидно, что в этом случае (для  $x = 0.11$ ) звено  $R_2CPE_2$  отображает перенос заряда через энергетический рельеф и по физической природе отличается от случая интеркалята с  $x = 0.06$ .

Для выяснения указанной природы были проведены исследования температурной зависимости удельного сопротивления и диэлектрической проницаемости вдоль кристаллографической оси  $\text{Ni}_{0.11}\text{GaSe}$ , полученного как в магнитном поле, так и в его отсутствие. Из приведенных результатов привлекает внимание совпадение температурной окрестности инверсии температурного коэффициента сопротивления, свойственного только для интеркалята, полученного в магнитном поле (рис. 5а, кривая 2), с температурным интервалом максимального значения его реальной части диэлектрической проницаемости (рис. 5б, кривая 2). В соответствии с [4, 20] это может указывать на существование в данных концентрационных границах "гостевой" нагрузки электретной поляризации, релаксация которой охватывает, в частности, температурный интервал,

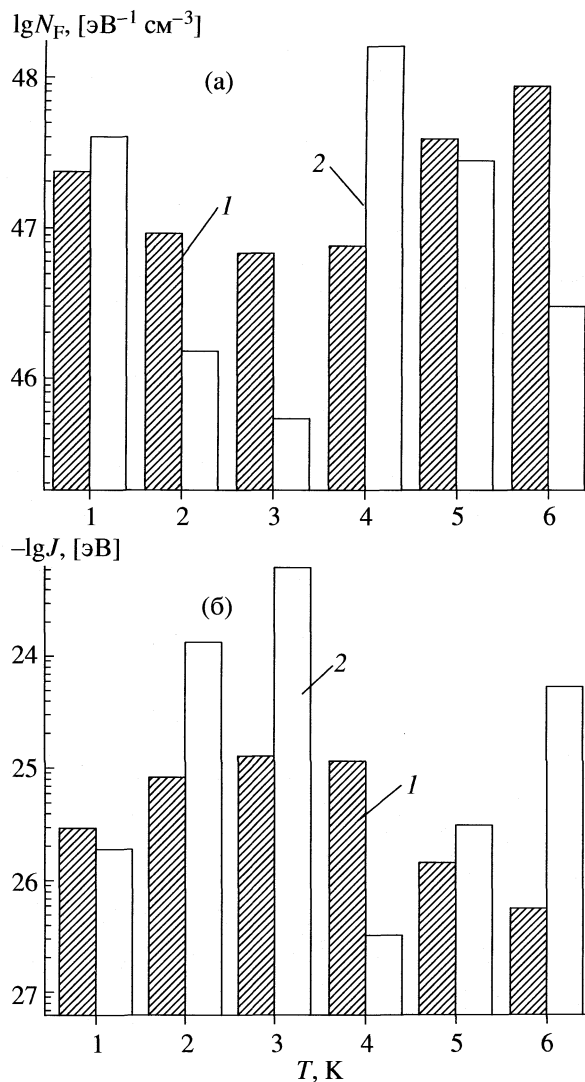


Рис. 4. Гистограммы температурного поведения плотности состояний на уровне Ферми (а) и разброса пастковых центров (б) для соединения, полученного без магнитного поля (1) и в его присутствии (2).

включающий комнатную температуру. Если это так, то для  $x = 0.11$  звено  $R_2CPE_2$  отображает перенос заряда через энергетический рельеф, модифицированный внутренним полем магнетозлектрета, находящегося в состоянии термодеполяризации.

Еще одним основанием для такой интерпретации согласно [4] может служить наличие (рис. 5в, кривая 2) ярко выраженного максимума мнимой части диэлектрической проницаемости (измеренной при инфранизких частотах), положение которого фиксируется в этом же температурном интервале. Проведение систематических исследований величины и знака токов термодеполяризации при разных скоростях линейного нагрева предполагает реальность такой возможности и природу (гомо- или гетерозарядной) релаксации. Это от-

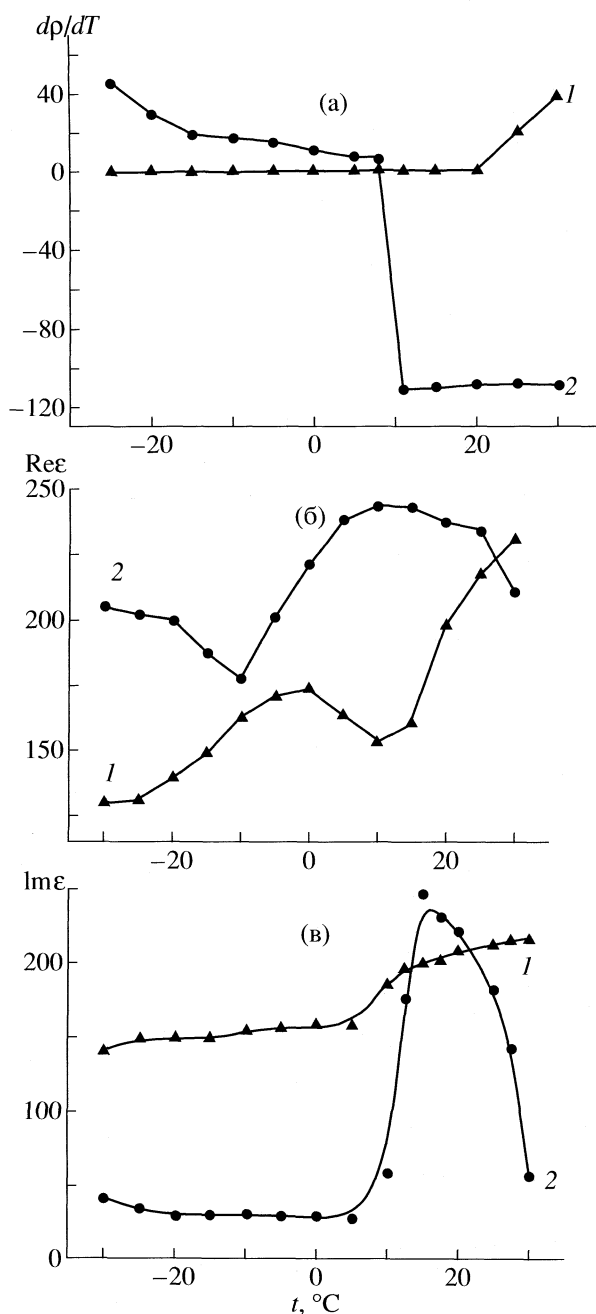


Рис. 5. Зависимости температурного коэффициента электросопротивления (а), реальной (б) и мнимой, измеренной на частоте 0.01 Гц (в), частей диэлектрической проницаемости от температуры для  $\text{Ni}_{0.11}\text{GaSe}$ , полученного при нормальных условиях (1) и в магнитном поле (2).

молекулярном уровне электротно-функциональных блоков с исходным интегрированным “выходом” на макрокристалл.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 328 с.
2. Захарченя Б.П., Корнев В.Л. // Успехи физ. наук. 2005. Т. 175. № 6. С. 629.
3. Supriyo Dutta // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 013115/1.
4. Электреты / Под ред. Сесслера. Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 487 с.
5. Демин Р.В., Королева М.И., Муминов А.Э., Муковский Я.М. // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. № 2. С. 305.
6. Звездин К.А. // Там же. 2000. Т. 42. № 1. С. 116.
7. Покладок Н.Т., Григорчак И.И., Лукиянец Б.А., Попович Д.И. // Там же. 2007. Т. 49. № 4. С. 681.
8. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. // Phys. Status Sol. 1975. V. A31. P. 469.
9. McKinnon W.R., Haering R.R. // Modern Aspects of Electrochemistry. N.Y., 1983. № 15. P. 235.
10. Григорчак И.И. // Физика и химия твердого тела. 2001. Т. 2. № 1. С. 7.
11. Thompson A.G. // Phys. B + C. 1980. V. 99B. № 1–4. P. 100.
12. Резникова Л.А., Александрова Д.П., Кабанов Б.Н. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 5. С. 576.
13. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. М.: Наука, 1991. 336 с.
14. Nagelberg A.S., Worrell W.L. // J. Sol. State Chem. 1981. V. 38. № 3. P. 321.
15. Shollhorn R. // Proc. NATO Advantige Research Work. Dordrecht (Holland), 1986. P. 323.
16. Козьмик И.Д., Григорчак И.И., Ковалюк З.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 840.
17. Петраковская Э.А., Исакова В.Г., Баюков О.А., Великанов Д.А. // Журн. техн. физики. 2005. Т. 75. № 6. С. 117.
18. Pollak M., Geballe T.H. // Phys. Rev. 1961. V. 6. P. 1743.
19. Мустафаева С.Н., Асседов М.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 6. P. 917.
20. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики – полупроводники. М.: Наука, 1976. 408 с.

крывает уникальные возможности синтеза наномангнетозелктретов и формирования на атомно-

УДК 535.37

**ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРОДУКТОВ ФОТОРЕАКЦИЙ  
В ВОЗБУЖДЕННОМ СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ**

© 2009 г. В. И. Томин

*Институт физики Померанского университета в Слупске (Польша)**E-mail: tomin@apsl.edu.pl*

Поступила в редакцию 17.01.2008 г.

Рассмотрены свойства стационарного спонтанного свечения квантовой системы, имеющей фотопродукт с регистрируемой флуоресценцией в условиях динамического тушения возбужденных состояний посторонними веществами. Установлено, что зависимость интенсивности и выхода флуоресценции фотопродукта от концентрации тушителя не является простой и не может служить удобной основой для определения константы Штерна–Фольмера. В то же время отмечено, что исходная форма люминофора и его фотопродукт в случае кинетического характера реакции образования продукта испытывают тушение таким образом, что отношение их интенсивностей флуоресценции растет линейно с ростом концентрации тушителя. Полученное соотношение использовано для определения константы бимолекулярного тушения возбужденных состояний продуктов реакции. Эти выводы использованы при анализе экспериментальных спектров флуоресценции соединения из класса флавонов–3-гидроксифлавона, при возбуждении свечения в условиях динамического тушения  $S_1$ -состояния. Сделан вывод, что выполненный анализ применим к широкому кругу соединений с фотореакциями, сопровождающимися образованием двухполосной флуоресценции (перенос заряда, перенос протона, фосфоресценция, комплексообразование и др.), и позволяет правильно определять константы бимолекулярных контактов для возбужденных состояний молекул-продуктов фотореакции.

В последние десятилетия необыкновенно интенсивно развиваются различные применения люминесценции не только в традиционных для использования этого явления областях физики и химии, но и в таких науках как биология, медицина, биомедицинская оптика, биофотоника, диагностика процессов в сложных системах, включая функционирующие живые структуры. Для представления спектра возможных применений достаточно бегло ознакомиться например, с последним десятым изданием каталога сотен люминесцирующих молекул-зондов для всевозможных применений фирмы Molecular Probes [1]

Непосредственно с  $S_1$ -синглетным состоянием в органических молекулах связаны разнообразные фотофизические и фотохимические процессы такие, как например, образование эксимеров и эксиплексов, перераспределение электронной плотности, переход в триплетные метастабильные состояния, изменение геометрии молекулы, фотоаутомеризация и некоторые другие. Важным классическим методом изучения возбужденных состояний различных молекулярных объектов является тушение их флуоресценции динамического характера (или по Вавилову тушение второго рода), когда используются добавки в раствор посторонних, химически не реагирующих с люминофором, веществ [2–5].

При достаточных концентрациях тушителя его взаимодействие с люминофором приводит к падению выхода и интенсивности флуоресценции, а также уменьшению времени жизни возбужденного состояния. Механизм тушения является бимолекулярным и непосредственно контролируется частотой диффузионных встреч возбужденных молекул люминофора и тушителя. Методика тушения может использоваться для обнаружения различных посторонних веществ в растворах и биосистемах, определения локализации флуорофоров в мембранах, белках и других сложных структурах, с его помощью можно изучать диффузию в растворах, вязкость растворителей, определять времена жизни флуоресценции люминофоров и константы бимолекулярного взаимодействия [3–5], а также определять тип фотореакции протекающей в возбужденном состоянии квантовых систем [6]. Использование метода динамического тушения может помочь в идентификации слабых свечений из  $S_n$ -состояний ( $n \geq 2$ ), возбуждаемых в одноквантовых переходах, и отделении их сигналов от свечения исчезающе малых количеств примесей [7].

В данной работе проанализированы свойства стационарного спонтанного свечения квантовых систем с флуоресценцией, состоящей из полос люминофора и его люминесцирующего фотопродукта, в условиях динамического тушения возбужденных

состояний посторонними примесями. Показано, что непосредственная зависимость интенсивности и выхода флуоресценции фотопродукта от концентрации тушителя не является линейной и не может служить удобной основой для определения соответствующей константы Штерна–Фольмера.

В то же время исходная форма люминофора и его фотопродукт в случае кинетического характера реакции образования продукта испытывают тушение таким образом, что отношение их интенсивностей флуоресценции растет линейно с концентрацией тушителя. Используя это выражение, можно записать для зависимости относительной интенсивности соотношение, в котором перед концентрацией тушителя будет фигурировать константа Штерна–Фольмера. Полученное соотношение может использоваться для определения констант бимолекулярного тушения и Штерна–Фольмера для продуктов реакции, в то время как зависимость интенсивности или выхода флуоресценции продуктов от концентрации тушителя не может дать правильных значений тех констант. Этот вывод продемонстрирован при анализе свойств двухполосной флуоресценции растворов 3-гидроксифлавона, обладающих полосами свечения нормальной формы и таутомера.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена простейшая схема энергетических уровней для описания произвольной фотореакции в возбужденном синглетном  $S_1$ -состоянии люминофора обладающего двухполосной флуоресценцией, она отражает существование четырех энергетических уровней: основного  $N$  и возбужденного  $N^*$  нормальной формы, а также возбужденного  $P^*$  и основного  $P$  продукта реакции. В соответствие с этой схемой молекула люминофора из основного состояния  $N$  после поглощения света переходит на возбужденный уровень  $N^*$ , который отвечает за коротковолновую полосу флуоресценции (переход  $N^* \rightarrow N$  со скоростью  $k_R$  и частотой  $\nu_N$ ). Из этого состояния также осуществляется безызлучательный переход в основное состояние  $N$  со скоростью  $k_{nR}$  и адиабатический переход в возбужденную форму продукта  $P^*$  со скоростью  $k_+$ . Вторая полоса люминесценции связана с излучением из этого возбужденного состояния в основное  $P$  со скоростью излучения  $k_R^P$  (безызлучательный переход в том же канале обозначен  $k_{nR}^P$ ) и частотой перехода  $\nu_P < \nu_N$ . Для полноты картины следует также учесть обратную фотореакцию со скоростью  $k_-$ .

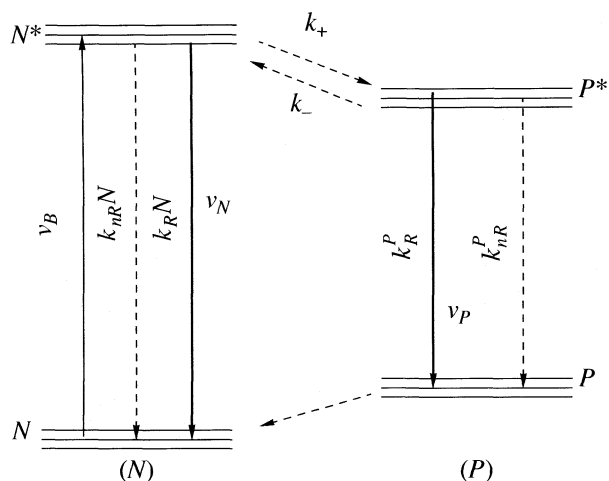


Рис. 1. Схема уровней энергии для описания реакции образования фотопродукта ( $P$ ) при возбуждении с частотой  $\nu_B$  в полосе поглощения нормальной ( $N$ ) формы флуорофора.

где  $h$  – постоянная Планка, коэффициент  $c_N$  связан с чувствительностью регистрации измерительного тракта, а населенность флуоресцентного уровня  $N^*$  при возбуждении на частоте  $\nu_B$  с плотностью излучения  $u(\nu_B)$  выражается уравнением

$$N^* = \tau_N B_{12}(\nu_B) u(\nu_B) N, \quad (2)$$

где  $B_{12}(\nu_B)$  – коэффициент Эйнштейна,  $N$  – концентрация люминофора, а время жизни  $N^*$ -состояния, если в растворе есть еще тушитель в концентрации  $Q$ , выражается

$$\tau_N = \frac{1}{\{k_R^N + k_{nR}^N + k_+ + k_Q\}}. \quad (3)$$

В последнем выражении  $k_Q$  – константа скорости бимолекулярного тушения.

Из формул (1)–(3) следует, что интенсивность флуоресценции и населенность  $N^*$ -состояния падают с ростом содержания тушителя  $Q$ . Из этих выражений также следует известное соотношение – формула Штерна–Фольмера

$$\frac{I_0}{I} = \frac{B_0}{B} = 1 + k_{SF}^N Q, \quad (4)$$

где  $I_0$ ,  $B_0$  и  $\tau_N^0$  обозначают интенсивность, выход свечения, а также время жизни  $N^*$ -состояния в отсутствие тушения соответственно,  $k_{SF}^N = \tau_N^0 k_Q$  – константа Штерна–Фольмера для бимолекулярных встреч молекул люминофора на возбужденном уровне с тушителем. Эта формула широко используется в физико-химических и биологических приложениях для изучения возбужденных состояний и механизмов взаимодействия различных молекулярных объектов в растворах. Из экспериментальной

Для интенсивности флуоресценции исходной  $N$ -формы люминофора можно записать

$$I_N = c_N N^* k_R h \nu_N, \quad (1)$$

зависимости  $I_Q/I$  от концентрации тушителя  $Q$  легко определяем константу Штерна–Фольмера  $k_{SF}^N$ , а в том случае, если известна константа  $k_Q$ , то можно вычислить также время жизни возбужденного состояния  $\tau_N^0$  или наоборот.

Для относительной интенсивности флуоресценции  $N$ - и  $P$ -форм можно записать выражение

$$\frac{I_N}{I_P} = \frac{c_N N^* k_R^N h \nu_N}{c_P P^* k_R^P h \nu_P}. \quad (5)$$

В рамках четырехуровневой схемы (рис. 1) при рассмотрении фотореакции образования продукта из нормальной формы, возбужденной в ее  $S_1$ -полосе поглощения, в стационарном случае и при наличии тушения имеет место соотношение между концентрациями возбужденных состояний  $N$  и  $P$

$$\frac{N^*}{P^*} = \frac{\{k_R^P + k_{nR}^P + k_- + k_Q^P Q\}}{k_+}. \quad (6)$$

И тогда с учетом полученного выражения для относительной интенсивности флуоресценции  $N$ - и  $P$ -форм можно переписать соотношение (5) следующим образом

$$\frac{I_N}{I_P} = \frac{c_N \nu_N k_R^N \{k_R^P + k_{nR}^P + k_- + k_Q^P Q\}}{c_P \nu_P k_R^P k_+}. \quad (7)$$

При выводе (6) использовали предположение о быстрой фотореакции

$$k_+ \gg k_R^N + k_{nR}^N + k_Q Q,$$

которое хорошо выполняется для многих фотореакций, в том числе для реакции внутреннего переноса протона в производных флавонов. Если в числителе выражения (7) среди членов скобки будет доминировать скорость обратной реакции  $k_-$ , т. е. она будет значительно выше суммы всех остальных слагаемых

$$k_- \gg k_R^P + k_{nR}^P + k_Q Q,$$

то никакой зависимости отношения  $I_N/I_P$  от содержания тушителя не будет. Это случай быстрого энергообмена между состояниями  $N^*$  и  $P^*$  и, следовательно, тогда имеет место термодинамический характер реакции [6, 8, 9]. Другой крайний случай имеет место, если скорость  $k_-$  сравнительно невелика и будет выполняться соотношение

$$k_R^P + k_{nR}^P + k_- \leq k_Q Q. \quad (8)$$

В этом случае реакция носит кинетический характер и тогда из выражения (7) видим, что имеет место линейная зависимость относительной интенсивности  $I_N/I_P$  от концентрации тушителя и она позволяет нам, в принципе, определять из

экспериментальных данных константу бимолекулярного тушения  $k_Q^P$  для возбужденного состояния продукта реакции, если будут известны другие константы, определяющие наклон кривой  $I_N/I_P$  от концентрации тушителя, а именно:  $c_N, c_P, \nu_N, \nu_P, k_R^N, k_{nR}^N, k_R^P, k_{nR}^P, k_-$  и  $k_+$ . Очевидно, что удобней всего для практических целей исключить необходимость использования входящих в (7) констант и это можно сделать, используя относительные величины для  $I_N/I_P$ . Обозначим этот параметр для концентрации тушителя  $Q = 0$  как

$$I_0^{NP} = \left(\frac{I_N}{I_P}\right)_0 = \frac{c_N \nu_N k_R^N k_R^P + k_{nR}^P + k_-}{c_P \nu_P k_R^P k_+}. \quad (9)$$

Тогда можно выражение (7) переписать в более компактной форме

$$\frac{I^{NP}}{I_0^{NP}} = 1 + \tau_P^0 k_Q^P Q, \quad (10)$$

где

$$\tau_P^0 = \frac{1}{k_R^P + k_{nR}^P + k_-} \quad (11)$$

– время жизни флуоресценции продукта в растворе без тушителя. Соотношение (10) подобно формуле Штерна–Фольмера, только в левой части вместо интенсивности или квантового выхода стоят легко измеряемые на опыте относительные интенсивности  $I^{NP}$  и их начальное значение стоит не в числителе, как это видим в формуле (4), а в знаменателе. Из представленной зависимости легко и удобно, как наклон зависимости  $I^{NP}/I_0^{NP}$  от концентрации тушителя  $Q$ , находить произведение  $\tau_P^0 k_Q^P = k_{SF}^P$ , которое здесь играет роль константы Штерна–Фольмера. Относительная интенсивность  $I^{NP}$  (ratiometric signal) является одной из основных характеристик зондов с двухполосной флуоресценцией. Использование такого относительного сигнала обладает рядом преимуществ по сравнению с абсолютными интенсивностями отдельных полос свечения. Главным его преимуществом является свойство самокалибровки, поскольку запись относительных выражений исключает характеристики измерительного тракта, как это видно из (10). Благодаря самокалибровке возможно непосредственное мониторирование микрохарактеристик раствора, таких как микровязкость, диэлектрическая проницаемость, наличие водородных связей, распределение локальных электрических полей [8, 9].

Очевидно, что уверенно зависимость от концентрации в формуле (7) будет наблюдаться при условии соизмеримости скоростей тушения с другими процессами дезактивации возбужденного  $P$ -уровня, т. е. выполнения между скоростями реакции



ранее записанного соотношения (8). Здесь следует обратить внимание на то важное свойство, что константа бимолекулярного тушения продуктов реакции  $k_Q^P$  в общем случае не должна совпадать с аналогичной константой для тушения возбужденного уровня реагента  $k_Q$ , которая находится из уравнения Штерна–Фольмера для тушения люминофора. Константы же Штерна–Фольмера  $k_{SF}$  и  $k_{SF}^P$  для люминофора и продукта соответственно, в общем случае не должны совпадать, хотя бы, из-за разных времен жизни соответствующих форм  $\tau_N^0$  и  $\tau_P^0$ .

Можно показать также, что  $k_Q^P$  не может быть правильно вычислена из зависимости интенсивности флуоресценции продукта от содержания тушителя, как это иногда делается автоматически, используя обоснования касающиеся однополосной флуоресценции. Действительно, интенсивность флуоресценции продукта

$$I_P = c_P P^* k_R h \nu_P. \quad (12)$$

Далее, используя выражения (6) и (2) можно получить для интенсивности свечения продукта следующее выражение:

$$I_P = c_P \frac{k_+ k_R B_{12} u N h \nu_P}{\{k_R^N + k_{nR}^N + k_+ + k_Q Q\} \{k_R^P + k_{nR}^P + k_- + k_Q^P Q\}}. \quad (13)$$

Из этого выражения видно, что интенсивность свечения продукта  $I_P$  зависит от концентрации тушителя более сложным образом, чем флуоресценция реагента (выражение (1) с учетом (2) и (3)), и на эту зависимость оказывают влияние как константы бимолекулярного тушения люминофора  $k_Q$ , так и его продукта  $k_Q^P$ . Таким образом, выражение (13) показывает, что в стационарных условиях возбуждения нельзя для отыскания последней константы пользоваться зависимостью  $I_P(Q)$  или  $I_P^0/I_P$ , как это делается иногда в стандартных условиях применения метода динамического тушения для полосы свечения продукта в спектрах двухполосной флуоресценции.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

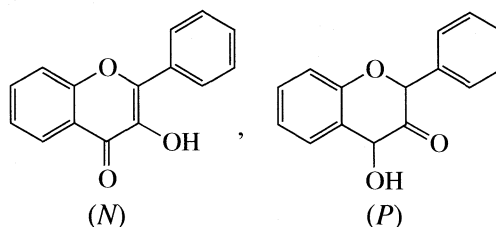
Для проверки полученных выводов мы изучили флуоресценцию растворов 3-гидроксифлавона (ЗГФ) в условиях тушения обеих полос флуоресценции и определили константы Штерна–Фольмера  $k_{SF}$  и  $k_{SF}^P$  для обеих полос свечения, в том числе с помощью полученного соотношения (8).

Использовались растворы ЗГФ (Indofile Chemical C., дополнительно очищенный перекристал-

лизацией) в ацетонитриле (Scharlau, чистый, для УФ-, видимой спектроскопии) с концентрацией  $10^{-5}$  М. В качестве тушителя использовалось органическое соединение ТЕМРО (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилоксид), чистый для анализа (Aldrich, США).

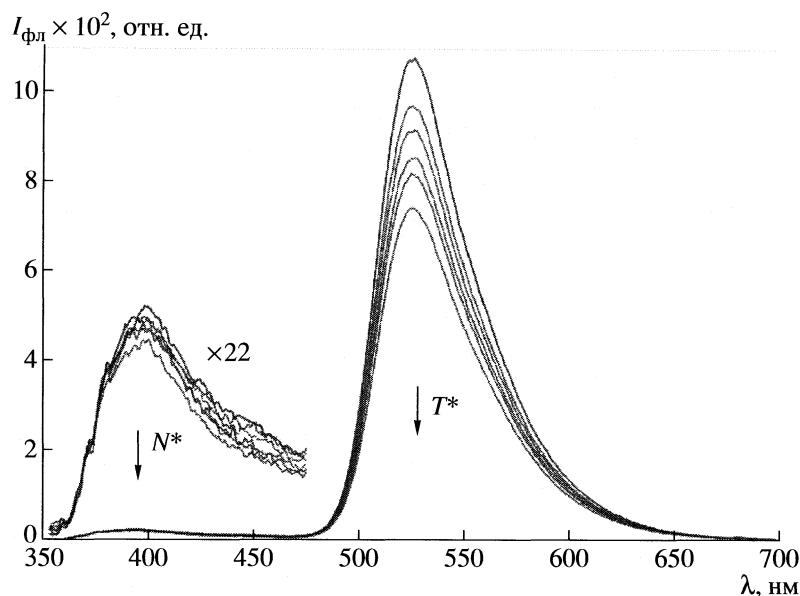
Регистрация спектров возбуждения и флуоресценции осуществлялась с помощью спектрофлуориметра ИТАСНІ F-2500, а для измерений спектров поглощения использовался спектрофотометр ИТАСНІ U-2810. Чистый растворитель не обнаруживал практически светящихся примесей. Спектры комбинационного рассеяния вычитались из суммарных спектров в тех случаях, когда они перекрывались спектрально с полосами флуоресценции. Измерения производились при 295 К. Во всех случаях применяли термостатирование кюветы с образцом. Использовалась стандартная схема регистрации люминесценции под углом  $90^\circ$  по отношению к лучу возбуждения.

Структурная формула ЗГФ (*N*) и его таутомера в возбужденном состоянии (*P*) приведены ниже:

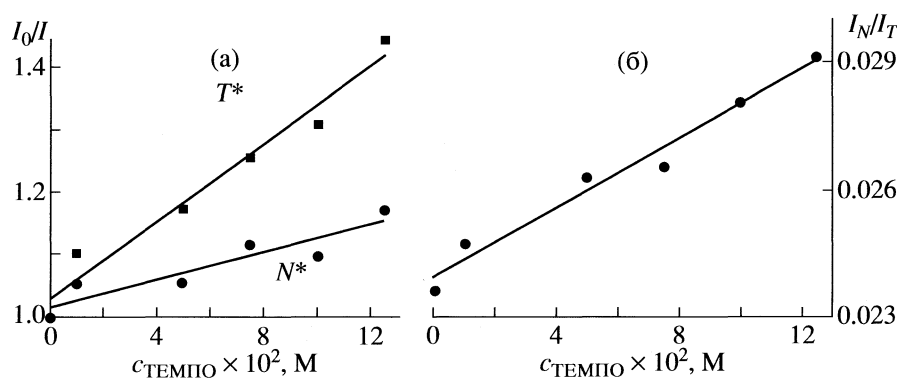


Таутомер образуется в возбужденном состоянии за счет перехода протона от гидроксильной группы на карбонильную, поскольку такая конфигурация молекулы оказывается энергетически более выгодной. В последние годы синтезировано большое количество различных производных 3-гидроксифлавона и 3-гидроксихромона, которые рассматриваются как перспективные молекулярные зонды для большого числа самых разнообразных применений в диагностике не только физико-химических свойств мест внедрения (диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, вязкость, локальные электрические поля и их градиенты, водородная связи и т.д.), но и различных биологических функций [8, 9].

Спектры флуоресценции ЗГФ в ацетонитриле без тушителя и при различных концентрациях тушителя представлены на рис. 2. Стандартное возбуждение вблизи 340 нм сопровождается появлением хорошо известного спектра с голубой и зеленой полосами около 395 и 525 нм соответственно (рис. 2). В соответствии с данными более ранних исследований [8–11] мы относим первый пик к нормальной форме молекулы ЗГФ, а второй – к фотопродукту (таутомерная форма), возникающего в результате реакции внутреннего переноса протона (ПП). Интенсивность второго пика существенно выше первого, что свидетельствует о



**Рис. 2.** Спектры флуоресценции 3ГФ в ацетонитриле с различными концентрациями тушителя ТЕМПО: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 7.5, 5 – 10 и 6 – 12.5 мМ. Стрелки указывают расположение соответствующих спектров по мере возрастания концентрации тушителя. Для лучшего разрешения полоса свечения исходной нормальной формы люминофора показана дополнительно в увеличенном в 22 раза масштабе.



**Рис. 3.** Зависимости относительной интенсивности флуоресценции 3ГФ в ацетонитриле от концентрации тушителя для нормальной ( $N^*$ ) и таутомерной ( $T^*$ ) форм (а); аналогичные зависимости относительных интенсивностей  $I_N/I_T$  (б).

достаточно высокой скорости фотореакции образования таутомера  $k_+$ .

Воздействие тушителя приводит к существенному падению выхода свечения обеих полос, причем эффект выражен более сильно для зеленой полосы. Следовательно, таутомерная форма более чувствительна к воздействию тушителя. Следует отметить, что нет заметных изменений контура флуоресценции и ее положения в процессе тушения при всех использовавшихся концентрациях тушителя. Поглощение также не уменьшается с добавкой ТЕМПО, что свидетельствует о динамическом характере тушения. Результаты обработки зависимостей интенсивностей нормальной и таутомерной форм, а также их отно-

шения  $I_N/I_T$  от концентрации тушителя представлены на рис. 3. Интенсивность тушения обеих форм – нормальной и таутомерной, – в зависимости от концентрации тушителя близка к линейной (рис. 3). Видно, что таутомерная форма тушится сильнее, чем нормальная. Полученные прямые позволяют вычислить константы Штерна–Фольмера для обеих форм, из наклона прямых рис. 3 мы получили значения 13.3 и 30  $M^{-1}$  для нормальной и таутомерной форм соответственно. Из сравнения этих значений видно, что константа для таутомера значительно (почти в 2.3 раза) выше.

В то же время та же константа тушения того же таутомера, определенная из зависимости  $I_N/I_T$  от концентрации по формуле (10), дает нам значе-

ния  $\sim 17 \text{ M}^{-1}$ . Разница в значениях констант, полученных с помощью различных приемов, очень значительна.

Таким образом, в работе показано, что в системах с двухполосной флуоресценцией для корректного определения константы Штерна–Фольмера необходимо применять зависимость отношения интенсивностей исходной формы и продукта от концентрации тушителя, которая в случае кинетического характера реакции образования продукта линейно растет с концентрацией тушителя согласно соотношению (10).

Проанализированы экспериментальные спектры флуоресценции, полученных для растворов 3-гидроксифлавона в ацетонитриле при возбуждении свечения в области  $S_1$ -полосы поглощения в условиях динамического тушения. Разница значений констант Штерна–Фольмера, полученных из соотношения (10) и просто из зависимости выхода продукта от концентрации тушителя  $17$  и  $30 \text{ M}^{-1}$  соответственно, очень значительна. Полученные данные представляют собой новое полезное применение или еще один дополнительный канал использования параметра относительной интенсивности полос зондов с двухполосной люминесценцией для изучения процессов бимолекулярного взаимодействия молекул люминофора в возбужденном состоянии, которые описываются константой Штерна–Фольмера.

Проведенный анализ применим к широкому кругу фотореакций, сопровождающихся образова-

нием двухполосной флуоресценции (перенос заряда, перенос протона, комплексообразование и др.)

Автор выражает благодарность Померанскому университету в Слупске за финансирование работы (проект BW 6/20/06) и Г. Смолярчику за спектральные измерения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haugland R.P.* Handbook of Fluorescent Probes and Research Products, 10th ed. (Molecular Probes, Eugene, OR, 2003).
2. *Вавилов С.И.* Микроструктура света. Собр. соч. Т. 2. М.: Изд. АН СССР, 1952.
3. *Lakowicz, J.* Principles of Fluorescent Spectroscopy, N.Y.: Plenum Press, 1984.
4. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
5. *Степанов Б.И.* Люминесценция сложных молекул. Минск: Изд. АН БССР, 1956. С. 325.
6. *Tomin V.I., Oncul S., Smolarczyk G., Demchenko A.P.* // Chem. Phys. 2007. V. 342. P. 126.
7. *Ермолаев В.Л.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 539.
8. *Demchenko A.P.* // Fundamental Photoprocesses and Inhomogeneous Broadening of Electronic Spectra of Organic Molecules / Ed. by V.I. Tomin. Slupsk. Wyd. PAP. 2006. P. 79.
9. *Demchenko A.P.* // Analytical Biochemistry. 2005. V. 343. P. 1.
10. *Sengupta P.K., Kasha M.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. P. 382.
11. *Kasha M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 282. P. 2379.

УДК 541.139

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ФОРМИАТА КОБАЛЬТА

© 2009 г. П. А. Чернавский\*, В. И. Зайковский\*\*, Г. В. Панкина\*,  
Н. С. Перов\*\*\*, А. О. Туракулова\*

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

\*\*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

\*\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

E-mail: chern@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2008 г.

Установлено, что при термическом разложении формиата кобальта в токе инертного газа в порах носителей различной природы (силикагеля, оксида алюминия, активированного угля и монтмориллонита) образуются наночастицы кобальта. При помощи электронно-микроскопических исследований показано, что распределение частиц кобальта по размерам зависит от напряженности внешнего магнитного поля, причем с увеличением напряженности поля наблюдается уменьшение как среднего размера частиц, так и дисперсии распределения. Высказано предположение, что внешнее магнитное поле влияет на константу зародышеобразования наночастиц кобальта.

Влиянию магнитного поля на различные топочимические процессы посвящено сравнительно мало публикаций. В работе [1] отмечается влияние магнитного поля на рост кристаллов гидрокарбоната натрия. Показано, что в магнитном поле наблюдается уменьшение размера кристаллитов за счет увеличения константы скорости зародышеобразования. Поскольку перенос протонов является скоростьюлимитирующей стадией, то предполагается, что магнитное поле влияет на спиновую релаксацию протонов. Авторы [2] исследовали влияние магнитного поля на процесс кристаллизации из расплава сложного оксида  $YBa_2Cu_3O_x$ . Отмечено замедление роста кристаллитов в магнитном поле. В работе [3] описано замедление роста монокристалла гидрофосфата аммония в магнитном поле.

Влияние магнитного поля на процесс термической деструкции солей переходных металлов органических кислот ранее не исследовался. Известно, что формиат кобальта  $Co(COOH)_2$  при нагревании в инертной атмосфере или в вакууме разлагается с выделением оксидов углерода и образованием металлического кобальта [4].

В настоящей работе исследовано влияние магнитного поля на процесс разложения формиата кобальта в пористых носителях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исследуемых веществ использовали 5%-ный раствор двухводного формиата кобальта  $Co(COOH)_2 \cdot 2H_2O$  марки “х. ч.” в дистиллированной воде. В качестве пористых носи-

телей использовали активированный уголь марки “БАУ” с удельной поверхностью  $\sim 10^3$  м<sup>2</sup>/г, оксид алюминия фирмы Engelhard с удельной поверхностью 200 м<sup>2</sup>/г и средним радиусом пор 5 нм, силикагель CARIACT производства фирмы Fujisilysia chemical ltd. марки Q-6 с удельной поверхностью 450 м<sup>2</sup>/г и радиусом пор 3 нм, а также монтмориллонит Never Green с удельной поверхностью 270 м<sup>2</sup>/г и средним размером пор 6.6 нм. После пропитки пористых носителей раствором формиата кобальта препараты сушили на воздухе при температуре 80°C в течение 4 ч, после чего хранили в эксикаторе.

Для исследования влияния магнитного поля на процесс термической деструкции формиата кобальта использовали вибрационный магнитометр, измерительная ячейка которого представляет собой проточный кварцевый микрореактор, позволяющий исследовать химические превращения в условиях *in situ* [5]. Исследуемое вещество в количестве 0.02 г помещали в измерительную ячейку магнитометра, закрепляли между двумя мембранами из пористого кварца и нагревали со скоростью 26 К/мин до 500°C в токе Ag особой чистоты (поток 60 см<sup>3</sup>/мин). Указанную процедуру проводили как в отсутствие внешнего магнитного поля, так и в полях от 1 до 6 кЭ. После охлаждения образца проводили измерение основных магнитных характеристик: коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и намагниченность насыщения (последняя путем экстраполяции к бесконечному полю). Поток газа из микрореактора исследовали при помощи селективных ИК-детекторов “Мегакон” на присутствие CO и CO<sub>2</sub>. Электронно-мик-

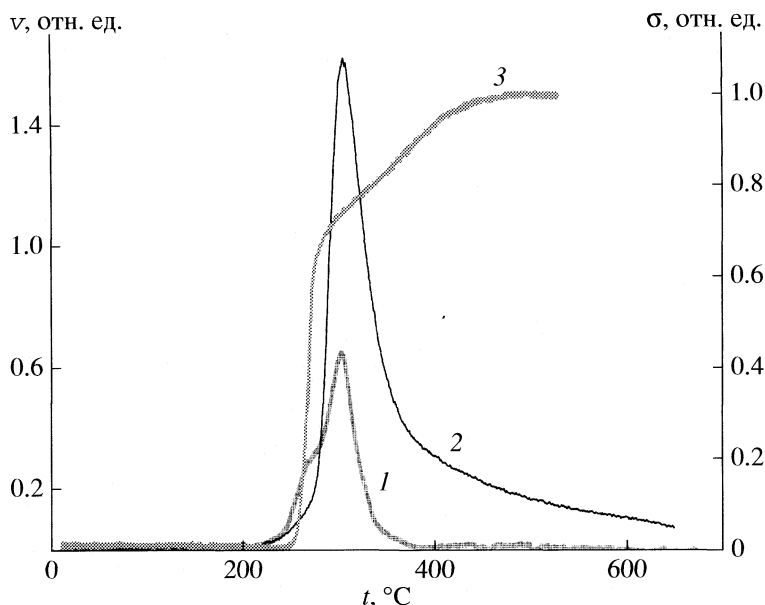


Рис. 1. Зависимости: 1 и 2 – скорости выделения ( $v$ ) CO и CO<sub>2</sub> соответственно и 3 – намагниченности ( $\sigma$ ) от температуры при линейном нагреве формиата кобальта в токе Ar;  $H = 0$  (1) и 4 кЭ (2).

роскопическое исследование проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образец для исследований закрепляли на стандартной медной сетке. Термический анализ выполняли на термоанализаторе STA 449PC Jupiter фирмы Netzsch с регистрацией кривых изменения массы (ТГ) и первой производной от изменения энтальпии (ДСК).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодеструкция  $\text{Co}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  как в чистом виде, так и в пористом носителе протекает через выделение смеси оксидов углерода и образование металлического кобальта. На рис. 1 приведена зависимость скорости выделения CO<sub>2</sub> и CO, а также изменение намагниченности от температуры при линейном нагреве формиата кобальта в токе Ar.

На рис. 2 приведены дериватограммы исходного формиата кобальта и образца, полученного пропиткой формиата монтмориллонита. Потеря массы на 20% в диапазоне температур от 150 до 240°C для формиата кобальта (рис. 2а) соответствует удалению воды, что сопровождается эндотермическим эффектом. Наиболее значительная потеря массы (~45%) наблюдается при температуре 300°C и также сопровождается эндотермическим эффектом. Аналогичная картина наблюдается и для нанесенного на монтмориллонит формиата кобальта, однако эндотермические эффекты существенно слабее. Характерно, что эндотермический эффект и потеря массы при 300°C совпадают с

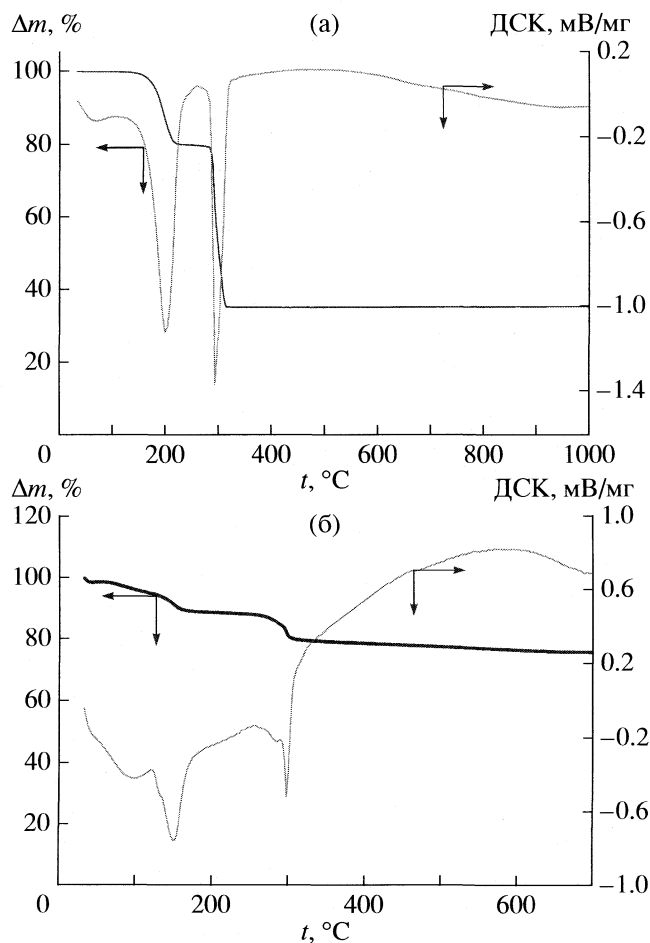


Рис. 2. Дериватограммы исходного формиата кобальта (а) и формиата кобальта, нанесенного на монтмориллонит (б).

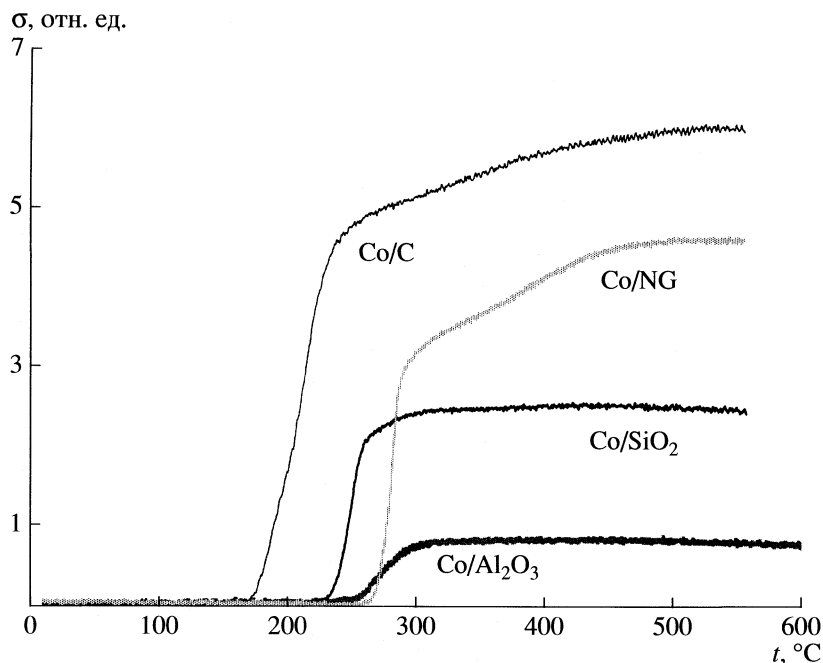


Рис. 3. Зависимости намагниченности от температуры в процессе термодеструкции  $\text{Co}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в различных носителях.

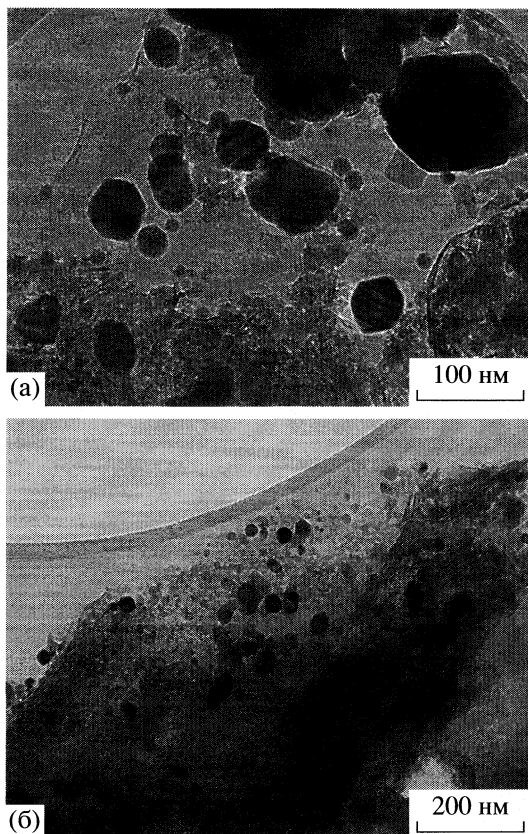


Рис. 4. Микрофотографии образцов  $\text{Co}/\text{монтмориллонит}$  ( $\text{Co}/\text{NG}$ ), полученных в отсутствие поля (а) и в поле 4 кЭ (б).

выделением  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и появлением в системе ферромагнитного кобальта.

Динамика процесса термодеструкции формиата  $\text{Co}$  в пористом носителе отличается от разложения чистого формиата  $\text{Co}$  только скоростью выделения  $\text{Co}$  и температурой начала процесса. На рис. 3 приведена зависимость намагниченности от температуры в процессе термодеструкции  $\text{Co}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в различных носителях. Из рис. 3 видно, что температура, при которой наблюдается появление  $\text{Co}$  (начало роста намагниченности), существенно зависит от природы носителя и последовательно увеличивается от 170 до 265°C в ряду: активированный уголь, силикагель, оксид алюминия, монтмориллонит. Количество  $\text{Co}$  в образцах после термодеструкции растет симбатно с ростом объема пор носителя.

Исследование магнитных характеристик в образцах после охлаждения до температуры  $\sim 20^\circ\text{C}$  показало, что как коэрцитивная сила ( $H_c$ ), так и остаточная намагниченность ( $\sigma_r$ ) зависят от напряженности магнитного поля, в котором проводили процесс термодеструкции. Для всех образцов наблюдался рост  $H_c$  и  $\sigma_r$  с увеличением напряженности поля, в котором проводили деструкцию.

На рис. 4 приведены микрофотографии образцов  $\text{Co}/\text{монтмориллонит}$  ( $\text{Co}/\text{NG}$ ), полученных в отсутствие поля и в поле 4 кЭ. Из приведенных фото видно, что размер частиц  $\text{Co}$ , образующихся при деструкции в поле, на первый взгляд, заметно меньше, чем для частиц  $\text{Co}$ , образовавшихся в отсутствие поля. Анализ 64 микрофотографий поз-

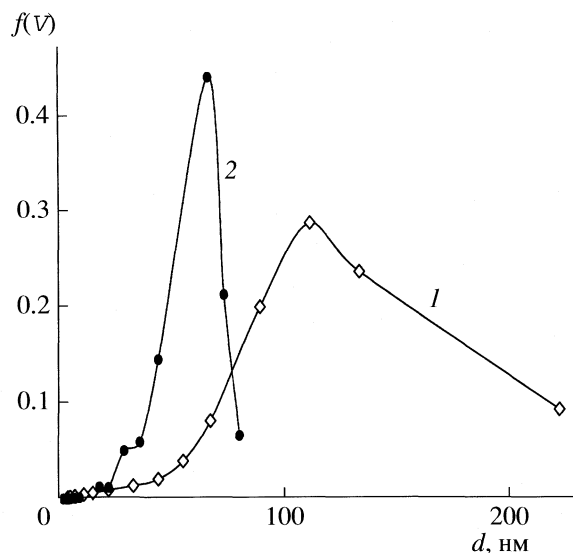


Рис. 5. Распределения частиц Co по объемам для образцов, полученных в поле и в его отсутствие;  $H = 0$  (1), 4 кЭ (2).

волил построить распределения по объемам для образцов, полученных в поле и в отсутствие поля (рис. 5). Из рис. 5 видно, что средний объем частиц, образующихся в поле, более чем в два раза меньше, чем объем частиц Co, сформировавшихся в отсутствие поля. Кроме того, сравнительно крупные частицы Co имеют дефектную структуру в виде границ двойникования и дефектов упаковки, характерных для ГЦК-решетки  $\beta$ -Co [6] (рис. 5).

Таким образом, присутствие внешнего магнитного поля приводит к заметному уменьшению размера частиц Co, образующихся в результате термолиза формиата кобальта в порах носителя. Уменьшение среднего размера частиц Co может быть вызвано увеличением константы скорости зародышеобразования по отношению к константе скорости роста зародышей.

Мы полагаем, что механизм действия внешнего магнитного поля состоит во влиянии поля на неспаренные электронные спины. На промежуточных стадиях твердотельных химических реакций могут возникать “оборванные” валентные связи, имеющие неспаренный электронный спин. Не исключено, что на кинетику и ход таких реакций может существенно влиять внешнее магнитное поле, замешивающее триплетные и синглетные состояния на промежуточных стадиях реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32500-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hans E. // J. Crystal Growth. 2004. V. 267. P. 251.
2. Awaji S., Watanabe K., Motokawa M. // Ibid. 2001. V. 226. P. 83.
3. Žižič B.B., Božin S.E., Žegarac S.I., Nikoli Ž.M. // Ibid. 1981. V. 54. P. 439.
4. Ерофеев Б.В., Майорова М.В. // Докл. АН БССР. 1966. Т. 10. С. 564.
5. Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Pankina G.V. et al. // App. Catal. A. 2006. V. 306. P. 108.
6. Ericsson T. // Acta Metall. 1966. V. 14. P. 853.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

## ЛАЗЕРОИНДУЦИРОВАННАЯ МОДИФИКАЦИЯ КОЛЛАГЕНА В ГЕЛЕ ПУЛЬПОЗНОГО ЯДРА

© 2009 г. И. В. Андреева<sup>\*,\*\*</sup>, Н. Ю. Игнатъева<sup>\*</sup>, О. Л. Захаркина<sup>\*\*</sup>, В. В. Лунин<sup>\*</sup><sup>\*</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет<sup>\*\*</sup>Российская академия наук, Институт проблем лазерных и информационных технологий, Троицк Московской области

E-mail: andirina@gmail.com

Поступила в редакцию 01.04.2008 г.

Исследовано термическое поведение коллагена интактной и подвергнутых воздействию ИК-лазерного излучения тканей пульпозного ядра. Определена энтальпия денатурации интактной ткани ( $53.1 \pm 1.2$  Дж/г коллагена). Показано, что денатурация коллагена при лазерном нагреве при температурах ниже характерной температуры плавления обусловлена влиянием фотомеханической составляющей лазерного воздействия.

Ткань пульпозного ядра – одной из субъединиц межпозвонкового диска – представляет изотропную коллагеновую структуру-сетку, погруженную в гель, состоящий из протеогликанов и воды [1]. Исследование этого сложного биохимического объекта представляет интерес, поскольку, во-первых, состояние и физико-химические свойства коллагена в биоткани должны отличаться от присущих молекулярному коллагену, хорошо изученному. Так, процесс денатурации молекулярного коллагена является модельным для изучения термодинамических характеристик биополимеров, энтальпия денатурации составляет  $\Delta H_d = 65 \pm 5$  Дж/г коллагена, температура плавления  $T_d = 65 \pm 5^\circ\text{C}$  [2, 3].

Во-вторых, изучение взаимодействия лазерное излучение – ткани межпозвонковых дисков актуально в свете использования лазеров с излучением умеренной интенсивности в современной хирургии, в частности для лазерной реконструкции дисков [4]. Безусловно, успешная апробация

нового метода требует глубокого понимания тех физико-химических процессов, которые происходят во время облучения тканей и в послеоперационный период.

Цель данной работы – изучение поведения геля пульпозного ядра при ИК-лазерном воздействии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали фрагменты позвоночника кроликов (система позвонок–диск–позвонок). Облучение биоткани пульпозного ядра проводили контактно через пункционный прокол в фиброзном кольце с использованием Er-Glass волоконного ИК-лазера ЛС-1.56-5 (“ИРЭ-Полюс”, Россия),  $\lambda = 1.56$  мкм, максимальная мощность 5 Вт) в соответствии с режимами, представленными в таблице. Рассматриваемые режимы ИК-лазерного воздействия были разбиты на три группы в соот-

Характеристики режимов импульсного ИК-лазерного облучения тканей пульпозного ядра и данные ДСК-анализа

Режим	W, Вт	$\tau'$ , мс	t, с	N	f, Гц	$T_{\text{возд}}$ , °C	$T_{\text{пика}}$ , °C	$\alpha$ , %
1	3	990	20	1	1	$29 \pm 1$	$65.5 \pm 0.5$	$70 \pm 1$
2	5	990	20	1	1	$32 \pm 2$	$67.4 \pm 0.6$	$74 \pm 2$
3	5	990	40	1	1	$33 \pm 1$	$65.1 \pm 0.8$	$98 \pm 2$
4	1.5	900	10/10	3	1	$56 \pm 1$	$66.0 \pm 0.3$	$25 \pm 1$
5	1.5	1900	40	1	0.5	$51 \pm 1$	$66.5 \pm 0.2$	$20 \pm 2$
6	1.5	400	5/10	4	2	$47 \pm 2$	$65.7 \pm 0.4$	$27 \pm 1$
7	0.6	1400	20/15	2	0.4	$70 \pm 1$	$65.8 \pm 0.3$	$93 \pm 1$

Примечания. Режимы 1–3 относятся к группе 1 ( $\tau = 10$  мс), режимы 4–6 – к группе 2 ( $\tau = 100$  мс), режим 7 – к группе 3 ( $\tau = 1000$  мс); W – мощность излучения,  $\tau'$  – длительность импульс-паузы, t – время облучения (интервал между пачками импульсов), N – число пачек импульсов, f – частота,  $T_{\text{возд}}$  – максимальное значение температуры по данным радиометрии, достигаемое в ткани при лазерном воздействии.



ветствии с длительностью импульса  $\tau$ . Контроль температуры в ходе лазерного воздействия осуществлялся с помощью ИК-термографа IRTIS-2000 (Россия), полученные данные обрабатывали с помощью оригинального программного обеспечения. Результаты представлены в таблице.

После облучения хорошо визуализируемую зону воздействия механически выделяли и подвергали термическому анализу методом ДСК (DSC 822<sup>c</sup>, Mettler Toledo, Швейцария). Начальная, конечная температуры и скорость нагрева для калориметрического исследования хрящевой ткани составляли 25°C, 100°C, 10 К/мин соответственно. Степень денатурации рассчитывали как  $\alpha = (\Delta H / \Delta H_d) \times 100\%$ , где  $\Delta H_d$  – энтальпия денатурации коллагена в интактной биоткани,  $\Delta H$  – тепловой эффект денатурации коллагена в облученных образцах.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На всех термограммах (рис. 1), характерных как для интактной ткани пульпозного ядра, так и для образцов, подвергнутых ИК-лазерному воздействию, наблюдается эндотермический эффект с температурными характеристиками, соответствующими процессу денатурации коллагена (таблица). В диапазоне температур 60–70°C осуществляется полная денатурация коллагена образцов при нагреве в условиях калориметрической ячейки. Это подтверждается их полным растворением в трипсине, что является качественной реакцией на наличие денатурированного коллагена [5]. Энтальпия денатурации интактной ткани составляет  $53.1 \pm 1.2$  Дж/г коллагена, что согласуется с  $\Delta H_d$  коллагена [2, 3].

Интересно, что в хрящевой ткани носовой перегородки коллаген II, который также присущ тканям пульпозного ядра, не подвержен полной денатурации [6]. Возможно, различие в термическом поведении одинакового по типу коллагена в разных тканях обусловлено протеогликановым компонентом, а именно состоянием протеогликанов в тканях пульпозного ядра межпозвонкового диска и гиалинового хряща носовой перегородки. В пульпозном ядре, в отличие от хрящевой ткани носовой перегородки, протеогликаны не связаны в протеогликановые агрегаты [7], которые, видимо, являются коллагенстабилизирующим компонентом ткани. Таким образом, отсутствие надмолекулярной организации ткани предопределяет возможность полной денатурации содержащегося в ней коллагена.

При рассмотрении тепловых эффектов денатурации ткани пульпозного ядра, подвергнутой лазерной обработке, наблюдается уменьшение энтальпии плавления по сравнению с данными для интактной ткани. Это означает, что при воздействии лазерного излучения на пульпозное ядро происхо-

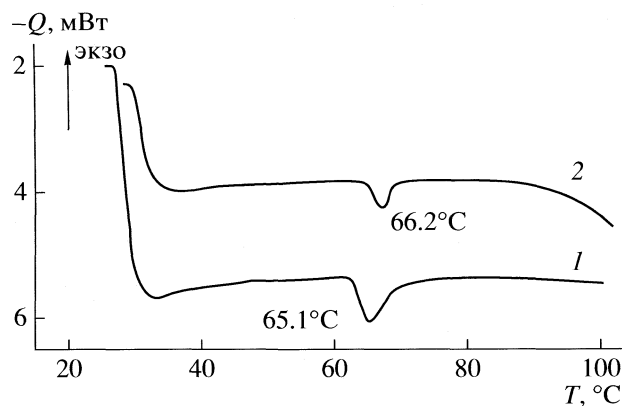
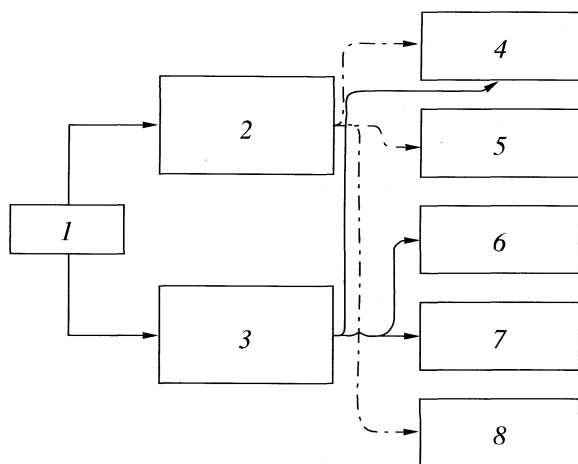


Рис. 1. Термограммы интактной (1) и облученной в режиме 4 (2) тканей пульпозного ядра межпозвонкового диска,  $Q$  – тепловой поток.

дит частичная или полная денатурация коллагена ткани, причем степень денатурации зависит от параметров выбранного режима (таблица).

На основании сопоставления значений  $\alpha$  и характеристик выбранных режимов можно сделать вывод, что достигаемые температуры и мощности ИК-лазерного излучения не являются решающими факторами, определяющими полноту деградации коллагеновой компоненты ткани пульпозного ядра. Следует отметить, что только в режиме 7 достигаемая в ходе лазерного нагрева температура превышает  $T_d$  коллагена (таблица), т.е. в остальных шести режимах процесс денатурации происходит при температурах ниже характерной для процесса плавления коллагена в условиях нагрева в калориметрической ячейке.

По-видимому, возможность денатурации коллагена в ходе лазерной обработки при низких температурах обусловлена фотомеханической составляющей лазерного воздействия – одной из трех компонент (фотомеханическая, фотохимическая и фототермическая), выделяемых в рамках модели, описывающей взаимодействие биоткани и лазерного излучения [8, 9]. В данном случае можно предположить, что имеет место один из вариантов проявления фотомеханического эффекта – развитие так называемых “квазистационарных давлений”, отражающее распределение давления, зависящее от температурного распределения. Неравномерный нагрев компонентов ткани в ходе воздействия лазерного излучения может вызвать локальное движение воды из нагретой зоны к периферии, в области более низких температур. Однако волокна коллагена препятствуют такому направленной движению, что и приводит к развитию локальных гидростатических давлений, в чем проявляется фотомеханический эффект. Именно этот эффект играет значительную роль при неабляционном воздействии лазерного излучения на биоткани.



**Рис. 2.** Блок-схема, иллюстрирующая изменения, происходящие в матрике пульпозного ядра в процессе взаимодействия лазерное излучение–ткань; 1 – ИК-лазерное излучение, 2 – фотомеханический эффект (возникновение и развитие гидростатических давлений), 3 – фототермический эффект (неоднородный нагрев), 4 – движение компонентов ткани относительно друг друга, 5 – микроразрывы коллагеновых волокон, 6 – локальная денатурация компонентов ткани, 7 – усадка ткани, 8 – увеличение зоны денатурации.

Высокие значения степеней денатурации, характерные для режимов первой группы, могут быть объяснены проявлением именно фотомеханического эффекта. Действительно, температуры при лазерном нагреве для режимов 1–3 значительно ниже значения  $T_d$ , однако высокие значения мощности излучения в рассматриваемых режимах служат причиной быстрого нагрева ткани и, как следствие, возникновения и развития значительных квазистационарных давлений. Локальное движение тканевой воды, инициируемое лазерным нагревом, приводит к разрывам фибрилл и волокон коллагеновой сети и температура  $T_{\text{возд}}$  оказывается достаточной для денатурации макромолекул коллагена с нарушенной структурой [3].

Значения  $\alpha$  для второй группы объясняются суммарным влиянием как фотомеханического, так и фототермического эффектов воздействия лазерного излучения. Для режимов 4–6 достигаемые в ходе облучения температуры практически сопоставимы с температурой денатурации коллагена, однако более низкая мощность лазерного излучения по сравнению с режимами первой группы делает вклад фотомеханической составляющей небольшим. Именно этим объясняются относительно невысокие значения  $\alpha$ .

Денатурация в режиме 7 – результат воздействия фототермического эффекта, поскольку достигается в ходе облучения температура превосходит значение  $T_d$  и этим объясняется практически полная деградация коллагеновой составляющей ткани.

Таким образом, основной причиной денатурации коллагена ткани пульпозного ядра при ИК-лазерном воздействии в рассматриваемых режимах является фотомеханический эффект, а именно возникновение и развитие в ходе неоднородного нагрева “квазистационарных напряжений”, обусловленных градиентами температуры, с последующей деформацией и повреждением коллагеновой структуры, которые в свою очередь влекут за собой процесс денатурации. Это особенно ярко проявляется для ткани пульпозного ядра, волокна коллагена которой не имеют четко выраженного направления и расположены хаотично. Следовательно, возникающие локальные напряжения легко распространяются по квазиизотропной среде биоткани и вызывают многочисленные повреждения и последующую денатурацию коллагеновой сети. Предлагаемый механизм наглядно может быть отражен в блок-схеме (рис. 2), представляющей этапы изменений, происходящих в ткани пульпозного ядра при ИК-лазерном воздействии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-02-00749-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogduk N. Clinical Anatomy of the Lumbar Spine and Sacrum. N. Y., 1997. P. 22.
2. Церетели Г.И. // Биофизика. 1982. Т. 27. № 5. С. 780.
3. Miles C.A., Ghelashvili M. // Biophys. J. 1999. V. 76. P. 3243.
4. Лазерная инженерия хрящей / Под ред. В.Н. Баграташвили, Э.Н. Соболя, А.Б. Шехтера. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. С. 423.
5. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. М., 1971. С. 527.
6. Игнатьева Н.Ю., Аверкиев С.В., Соболев Э.Н., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1505.
7. Muir H. // Bioessays. 1995. V. 16. P. 1039.
8. Jacque S.L. // Surg. Clin. North. Am. 1992. V. 72(3). P. 531.
9. Thomsen S. // Photochem. Photobiol. 1991. V. 53. P. 825.

УДК 539.192:541.124

## ОКИСЛЕНИЕ ПЛАСТОХИНОЛА ЦИТОХРОМНЫМ $b_6f$ -КОМПЛЕКСОМ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2009 г. А. Е. Фролов, А. Н. Тихонов

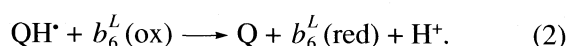
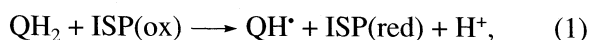
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

E-mail: an\_tikhonov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2008 г.

Методом функционала плотности рассчитаны энергетический профиль и скорость реакции окисления триметилхинола в модельной системе, включающей в себя  $Fe_2S_2$ -кластер цитохромного  $b_6f$ -комплекса и окружающие его аминокислотные остатки (Cys134–Thr135–His136–Leu137–Gly138–Cys139, Cys152, Cys154–His155–Gly156–Ser157, Tyr159). Показано, что лимитирующая стадия реакции окисления хинола – перенос водорода от хинола к ближайшему атому азота (His155) – является эндозгоническим процессом ( $\Delta E = 10.6$  ккал/моль), связанным с преодолением энергетического барьера  $E_a = 25.5$  ккал/моль. Оценки константы скорости этой реакции в рамках теории Маркуса с использованием полуэмпирического уравнения Мозера–Даттона дают значения  $k_{PSET} = 40\text{--}170$  с<sup>-1</sup>, которые хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

Окисление пластохинола (QH<sub>2</sub>) цитохромным  $b_6f$ -комплексом является лимитирующей стадией в работе цепи фотосинтетического транспорта электронов в хлоропластах высших растений, клетках водорослей и цианобактерий [1]. Особенностью этой двухэлектронной реакции, протекающей по механизму Q-цикла Митчелла [2], является ее бифуркационный характер: первый электрон от молекулы QH<sub>2</sub> переносится на окисленный высокопотенциальный железо-серный белок Риске (ISP(ox)), а образующаяся при этом молекула семихинона (QH<sup>•</sup>) служит донором электрона для окисленного низкопотенциального гема  $b_6^L$ :

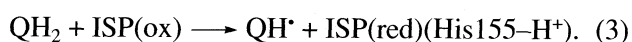


Считается [1, 3–5], что обе реакции протекают практически одновременно (“концертно”), но стадией, лимитирующей общую скорость окисления QH<sub>2</sub>, является реакция (1).

Цель настоящей работы – рассчитать методом функционала плотности энергетический профиль реакции (1) и скорость окисления пластохинола для модельной системы (рис. 1), включающей в себя железо-серный кластер ( $Fe_2S_2$ ), окружающие его аминокислотные остатки (Cys134–Thr135–His136–Leu137–Gly138–Cys139, Cys152, Cys154–His155–Gly156–Ser157, Tyr159) и триметилхинол – аналог пластохинола. Координаты атомов для рассматриваемой нами модельной системы взяты из Брукхевенского банка данных белков (код структуры 1Q90) для  $b_6f$ -комплекса водоросли

*Chlamydomonas reinhardtii* [6]. Расположение триметилхинола в модельной системе соответствует положению ингибитора TDS920 (тридецилстигмателин) в структуре 1Q90. Квантово-химические расчеты методом функционала плотности выполнены с помощью программы “Природа” (автор Д.Н. Лайков [7]) с использованием функционала PBE и базиса 3z.

Согласно [1, 3–5], первая стадия окисления пластохинола (1) включает в себя перенос электрона от молекулы QH<sub>2</sub> на атом железа  $Fe_2S_2$ -кластера, сопряженный с одновременным переносом протона на N<sub>ε</sub>-атом имидазола гистидинового остатка (His155), N<sub>δ</sub>-атом которого образует координационную связь с атомом железа Fe1 (рис. 1),



Для моделирования энергетического профиля реакции мы рассчитали зависимость потенциальной энергии системы  $E$  от положения атома водорода относительно атомов O и N<sub>ε</sub>, принадлежащих QH<sub>2</sub> и His155. В качестве координаты реакции переноса атома водорода (O–H…N<sub>ε</sub> → O…H–N<sub>ε</sub>) выбрано расстояние между атомами H и N<sub>ε</sub> (параметр  $R_{N-H}$ ).

На рис. 2 показан энергетический профиль реакции (зависимость  $E$  от  $R_{N-H}$ ), соответствующий движению атома водорода по пути минимальной энергии реакции. Этот профиль найден на основании “точечных” расчетов потенциальной энергии частично оптимизированной системы для различных сечений трехмерной поверхности потенциальной энергии (ППЭ), отвечающих разным положениям атома водорода. На рис. 2 видны два

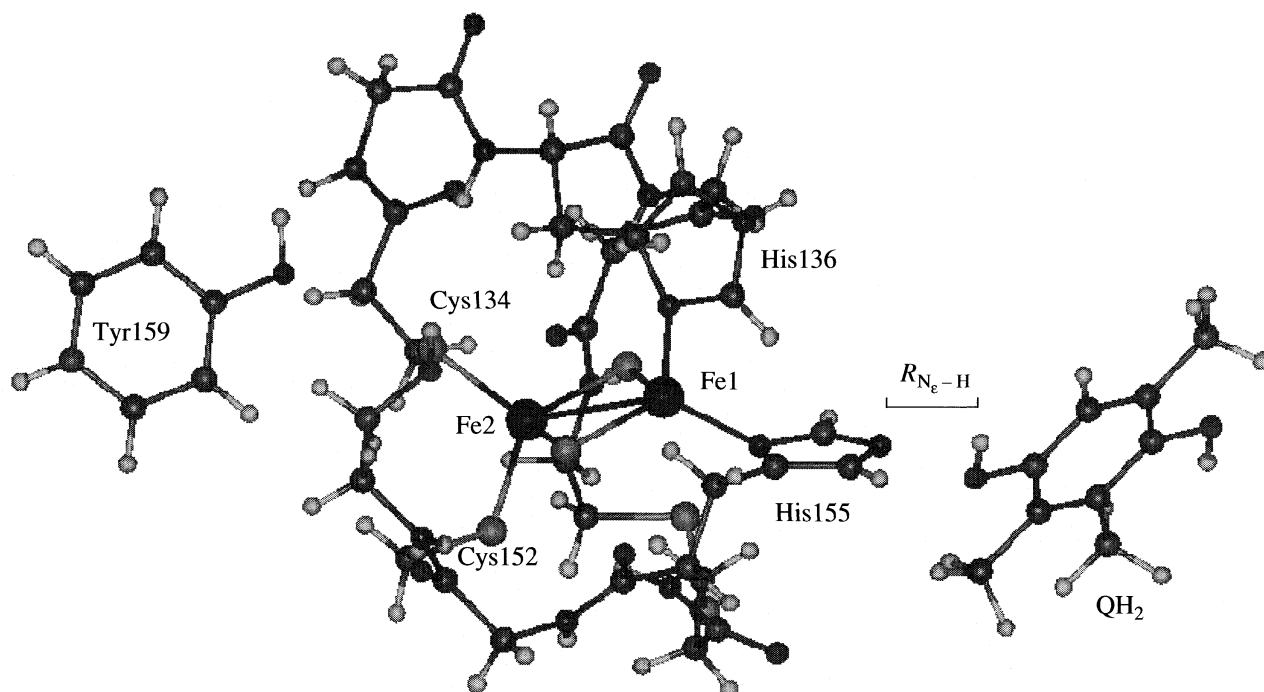


Рис. 1. Структура системы, использованной для моделирования окисления пластохинола железно-серным белком цитохромного  $b_6f$ -комплекса.

локальных минимумов потенциальной энергии, соответствующих положениям атома водорода вблизи атомов O ( $R_{N-H} = 2.64 \text{ \AA}$ ) и  $N_e$  ( $R_{N-H} = 1.05 \text{ \AA}$ ). Перенос водорода от кислорода к азоту ( $O-H \cdots N_e \rightarrow O \cdots H-N_e$ ) представляет собой эндоэргонический процесс ( $\Delta E = 10.6$  ккал/моль), сопряженный с пре-

одолением энергетического барьера  $E_a = 25.5$  ккал/моль. Колоколообразная кривая, связывающая два минимума ППЭ, описывает изменение энергии системы при перемещении атома водорода вдоль траектории по дну “долины” ППЭ через седловую точку ( $E = 25.5$  ккал/моль при  $R_{N-H} = 1.53 \text{ \AA}$ ).

Скорость окисления хинола можно оценить в рамках теории Маркуса [8] с использованием полуэмпирического уравнения Мозера–Даттона [9]. Согласно [4], в случае электронного транспорта, сопряженного с переносом протона, константу скорости  $k_{PCET}$  можно найти из уравнения

$$\lg k_{PCET} = 13 - \frac{\beta}{2.303} (R - 3.6) - \gamma \frac{(\Delta E_e + \lambda)^2}{\lambda} - \Delta pK, \quad (4)$$

где  $R$  – расстояние ( $\text{\AA}$ ) между донором ( $QH_2$ ) и акцептором электрона (атом Fe1 железно-серного кластера),  $\beta = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\gamma = 3.1 \text{ эВ}^{-1}$ ,  $\Delta E_e$  (эВ) – разность энергий конечного и начального состояний для реакции электронного переноса,  $\Delta pK = (pK_{QH_2} - pK_{ISP(ox)})$  – разность значений  $pK$  донора (хинол) и акцептора (His155) протона,  $\lambda$  – энергия реорганизации (эВ). Для  $b_6f$ -комплекса хлоропластов  $\Delta pK \approx 4$  [1, 10]. Величину  $\Delta E_e$  (эВ) можно вычлнить из рассчитанной нами разности энергий  $\Delta E$  (рис. 2), воспользовавшись соотношением

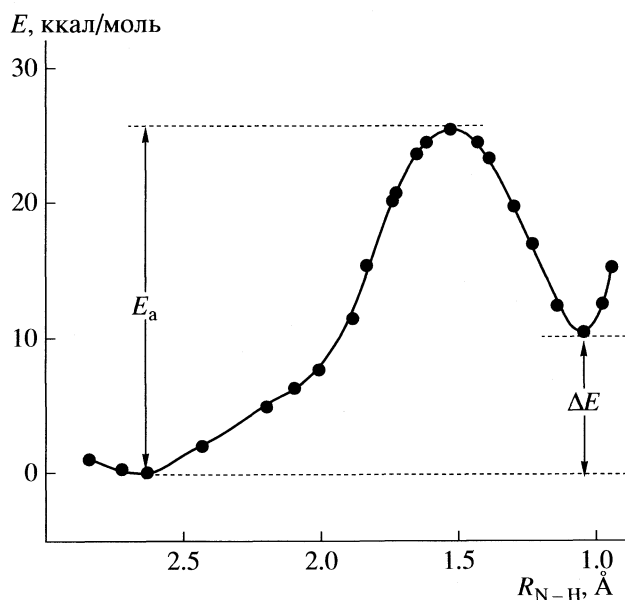


Рис. 2. Профиль потенциальной энергии системы (пояснения в тексте).

$$\Delta E_e = \Delta E - 0.06\Delta pK. \quad (5)$$

Для значений  $\lambda = 1.1\text{--}1.3$  эВ, типичных для энергии реорганизации в реакциях внутрибелкового транспорта электронов [11], получаем  $k_{\text{PCET}} = 40\text{--}170 \text{ c}^{-1}$  (при 298 К), что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными [12–14]. Таким образом, рассмотренная нами система является адекватной моделью для квантово-химического описания первой стадии окисления пластохинола внутри  $b_6f$ -комплекса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-04-48620). Авторы признательны И.П. Глориезову и Л.Ю. Устынюк за ценные консультации и полезные советы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berry E., Guergova-Kuras M., Huang L.-S., Crofts A.R. // *Ann. Rev. Biochem.* 2000. V. 69. P. 1007.
2. Mitchell P. // *J. Theor. Biol.* 1976. V. 62. P. 327.
3. Link T.A. // *FEBS Lett.* 1997. V. 412. P. 257.
4. Crofts A.R. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2004. V. 1655. P. 77.
5. Zu Y., Couture M.M.-J., Kolling D.R.J. et al. // *Biochemistry.* 2003. V. 42. P. 12 400.
6. Stroebel D., Choquet Y., Popot J.-L., Picot D. // *Nature.* 2003. V. 426. P. 413.
7. Laikov D. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151.
8. Marcus R.A., Sutin N. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2008. V. 811. P. 265.
9. Moser C.C., Dutton P.L. // *Ibid.* 1992. V. 1101. P. 171.
10. Rich P.R. // *Ibid.* 1981. V. 637. P. 28.
11. Gray H.B., Winkler J.R. // *Annu. Rev. Biochem.* 1996. V. 65. P. 537.
12. Rumberg B., Siggel U. // *Naturwissenschaften.* 1969. B. 56. S. 130.
13. Tikhonov A.N., Khomutov G.B., Ruuge E.K., Blumenfeld L.A. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1981. V. 637. P. 321.
14. Hope A.B. // *Ibid.* 2000. V. 1456. P. 5.

УДК 542.958.3:541.13

## ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ АНИЗИДИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ

© 2009 г. Ю. А. Лисицын, Л. В. Григорьева

Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова

E-mail: Yuri.Lisitsyn@ksu.ru

Поступила в редакцию 18.12.2007 г.

Оценено влияние концентраций  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на эффективность процесса аминирования анизола с помощью гидросиламина и медиаторной системы  $\text{Ti(IV)/Ti(III)}$ . Получены *o*- и *n*-анизидины с общими выходами по току и гидросиламину, равными 79%.

В водных растворах 0.5–7 М серной кислоты продуктами непрямого катодного аминирования ароматических соединений с использованием системы  $\text{Ti(IV)}$ –гидросиламин являются соответствующие изомерные моноамины [1, 2]. Однако при функционализации субстратов, имеющих низкую растворимость в воде, выходы аминосоединений по току даже при неполной конверсии  $\text{NH}_2\text{OH}$  составляют не многим более 10% [3]. Основной причиной этого является исчезновение части аминильных радикалов при их взаимодействии с ионами титана(III) [1, 2].

В данной работе на примере аминирования анизола показано, что скорость конкурентной замещения реакции образования аммиака (аммония) может быть существенно понижена за счет введения в сернокислый электролит уксусной кислоты ( $\text{AcOH}$ ), органического растворителя, достаточно инертного по отношению к аминорадикальным интермедиатам [4].

Аминирование анизола проводили в стеклянной электрохимической ячейке с разделенными керамической диафрагмой катодным и анодным пространствами. Катодитом служил водный раствор, содержащий 0.2 М  $\text{NH}_2\text{OH}$ , 0.1 М  $\text{Ti(IV)}$  и необходимые концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{AcOH}$ . Электролиз дезаэрированной аргоном высокодисперсной эмульсии 5 мл (0.046 моль) анизола в 25 мл катодита проводили при температуре 40°C и плотности тока на ртутном катоде 2 мА/см<sup>2</sup>. Как и в работах [3, 5] количество электричества, пропускаемое в ходе электролиза, составляло, как правило, 250 Кл.

После завершения электролиза катодит разбавляли водой до концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равной ~1 М, нейтрализовали последовательной обработкой насыщенным водным раствором  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Продукты аминирования анизола экстрагирова-

ли хлороформом и анализировали на хроматографе Chrom-4. Для качественного анализа использовали пламенно-ионизационный детектор, детектор теплопроводности и фазы XE-60, SE-30 и OV-17. Количественный анализ анизидинов проводили с помощью пламенно-ионизационного детектора и стеклянной колонки длиной 2500 мм и внутренним диаметром 3 мм [5% XE-60 на Chromaton N-AW (0.160–0.200 мм)]. Температура колонки составляла 150°C, скорость подачи гелия (газ-носителя) – 15 мл/мин.

Аминирование анизола в растворах 1.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  показало, что присутствие небольших количеств  $\text{AcOH}$  в катодите приводит не к повышению, а, напротив, к понижению эффективности замещения. Зависимость выхода анизидинов по току от содержания органического растворителя проходит через минимальное значение в 10 М растворе, однако использование концентраций  $\text{AcOH}$  более 12 М ограничено растворимостью комплексов  $\text{Ti(IV)}$  в водно-органическом катодите. Выяснив, что проблема растворимости комплексов отсутствует в более кислых водно-органических средах, и приняв во внимание характер зависимости выхода анизидинов от мольного отношения  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  [5], мы провели предварительные электролизы системы  $\text{Ti(IV)}$ – $\text{NH}_2\text{OH}$ –анизол в растворах 6 и 9 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащих близкие к максимально возможным концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , соответственно 11 и 7.6 М.

Продуктами аминирования анизола в исследованных электролитах являются *орто*- и *пара*-анизидины (*пара/орто* ~ 1.8). Наибольший общий выход аминосоединений по току получен в 6 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; вследствие цепного механизма процесса электрохимического аминирования [1, 2] выход анизидинов составляет 152%. При проведении электролиза с пропуском через электролит количества электричества, теоретически необхо-

димого для полной выработки гидроксилamina в одноэлектронном процессе (482.4 Кл), катодит приобретает фиолетовую окраску, характерную для растворов, содержащих  $Ti(III)$ . Добавление сульфата гидроксилamina к пробе катодита вызывает обесцвечивание раствора, что свидетельствует о полной конверсии  $NH_2OH$ . Выход анизидинов по току (79%) в данном случае соответствует выходу по гидроксиламину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32936).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 2. С. 103.
2. Лисицын Ю.А., Бусыгина Н.В., Каргин Ю.М. // РХЖ. 2005. Т. 49. № 5. С. 121.
3. Мельников Б.В., Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. С. 2745.
4. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 1129.
5. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. С. 1312.

## ХРИСТОФОР СТЕПАНОВИЧ БАГДАСАРЬЯН (К СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

18 ноября 2008 года исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося ученого, крупнейшего специалиста в области химической кинетики, радикальной полимеризации, фотохимии и радиационной химии, академика РАН Христофора Степановича Багдасарьяна.

Христофор Степанович Багдасарьян родился 18 ноября 1908 г. в Париже. В 1931 г. окончил 2-й Московский химико-технологический институт. В период с 1932 по 1936 г. он – научный сотрудник Института минерального сырья. С 1936 г. научная деятельность Христофора Степановича была связана с Карповским институтом. В 1939 г. ему была присуждена ученая степень кандидата химических наук, а в 1951 г. – доктора химических наук. С 1958 г. Х.С. Багдасарьян заведовал лабораторией химической реакционности и полимеризации, а с 1973 г. – лабораторией фотохимии.

Х.С. Багдасарьяну принадлежат пионерские работы в области радикальной полимеризации, в которых были сформулированы базовые представления о влиянии химического строения молекул и радикалов на кинетику радикальных реакций. Им созданы теория диффузионной рекомбинации полимерных радикалов и теория кинетики привитой полимеризации. Данные исследования определили на много лет вперед развитие этого важного направления полимерной химии и получили признание в нашей стране и за рубежом.

Большой вклад Х.С. Багдасарьян внес в развитие теоретических основ радиационной химии. Им установлены закономерности внутримолекулярной миграции энергии возбуждения и механизм защитного действия ароматических соединений при радиоллизе полимеров.

Существенным вкладом в химическую кинетику является развитая Х.С. Багдасарьяном теория реакционной способности радикалов и кинетики радикальных реакций в конденсированных средах, позволившая установить взаимосвязь между константами скорости реакций и структурными и энергетическими характеристиками реагентов. Ее логическое продолжение – развитая Х.С. Багдасарьяном теория радикальных реакций в услови-

ях воздействия излучений, основанная на представлениях о геминальной рекомбинации радикалов и о диффузионном разделении ион-радикальных и радикальных пар.

Одним из крупнейших достижений Х.С. Багдасарьяна является то, что им заложены основы новой области фотохимии – двухквантовой фотохимии органических соединений. Приоритетность работ в этом направлении подтверждена регистрацией открытия СССР. Главная часть указанных работ состоит в создании и применении математических моделей двухквантовых реакций, что позволило описать механизм и кинетику реакций рекомбинации в жидких средах.

Х.С. Багдасарьян был блестящим экспериментатором. Он разработал новые методы исследования кинетики быстропротекающих химических реакций в конденсированных средах, сочетающие эксперимент с математическим анализом и теоретическим аппаратом количественного описания кинетики двухквантовых реакций.

Х.С. Багдасарьян является автором ряда монографий, посвященных проблемам полимеризации, кинетики реакций в конденсированной фазе и фотохимии, таких как “Двухквантовая фотохимия” (1976 г.), “Кинетика рекомбинации в жидкой среде” (1989 г.); монография “Теория радикальной полимеризации” (1966 г.) до настоящего времени является настольной книгой для специалистов в области реакционной способности и химии полимеров.

Х.С. Багдасарьян вел большую научно-организационную и общественную работу. В течение многих лет он был членом Бюро отделения общей и технической химии АН СССР, членом химической секции Комитета по Ленинским и Государственным премиям СССР в области науки и техники при Совете Министров СССР, членом Научно-координационного совета Министерства химической промышленности СССР, председателем секции фотохимии Научного совета по химии высоких энергий АН СССР, членом бюро Ученого совета НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Многие годы Х.С. Багдасарьян был членом редколлегий



журналов “Успехи химии”, “Химия высоких энергий”, “Химическая физика”, “Журнал физической химии”, «Реферативный журнал “Химия”».

В числе учеников Х.С. Багдасарьяна – десятки кандидатов и докторов наук. Он награжден орденом “Знак Почета” и медалями, удостоен звания “Почетный химик”.

Христофора Степановича отличало бескорыстное служение науке, принципиальность и порядочность. Интенсивную плодотворную научную деятельность Христофор Степанович успеш-

но сочетал с занятиями альпинизмом, теннисом и автопутешествиями.

Христофор Степанович Багдасарьян – достойный представитель плеяды выдающихся ученых старшего поколения Карповского института, создавшей ему мировую известность и признание.

*А.К. Будыка, Ю.И. Кирюхин*

## К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” **принимает в печать:**

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов публикуются в русской и английской версиях журнала на английском языке. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

### Авторам следует оформить Договор о передаче авторского права.

“Журнал физической химии” издается одновременно на русском и английском языках. Просим авторов одновременно с рукописью направлять в редакцию договор о передаче авторского права на использование материалов. Заполненные и подписанные авторские договоры (один экземпляр для русской версии, два экземпляра – для английской) должны быть переданы в редакцию лично или направлены по почте. Текст договора для русской версии см. сайт Издательства “Наука” – [www.naukaran.ru](http://www.naukaran.ru), для английской версии см. сайт – [www.maik.ru](http://www.maik.ru), название журнала – Russian Journal of Physical Chemistry A.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил.**

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 12 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисованные подписи (на от-

дельных страницах). Рекомендуемое количество рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка).

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867–61), а также относительные атомные массы элементов по шкале  $^{12}\text{C}$ . В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество, почтовый адрес с индексом, E-mail, домашний и служебный телефоны). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Для ознакомления с подготовленной к набору статьей авторам **по электронной** или обычной почте высылается **корректур**. Корректур должна быть просмотрена и срочно возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе. Исправления корректуры по e-mail также должны быть четкими.

После выхода журнала в свет авторам высылается **электронная версия отрисовки** статьи при наличии электронного адреса.

### Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333–44–25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.

2. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

3. Гонорар можно получать по доверенности.