

Том 83, Номер 4

ISSN 0044-4537

Апрель 2009



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 83 № 4 2009 Апрель

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. 8-499-238-21-88
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 4, 2009

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА “ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ”

Влияние матрицы на определение синтетических кортикостероидов и диуретиков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с tandemной масс-спектрометрией

М. А. Дикунец, С. А. Апполонова, Г. М. Родченков 607

Хроматографический метод определения эритропоэтина по биохимическим маркерам в допинговом контроле спортсменов

С. А. Апполонова, М. А. Дикунец, Г. М. Родченков 615

Сочетание методов высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения для определения сульфатов и глюкуронидов эндогенных стероидов в биожидкостях

Е. Н. Семенистая, Э. Д. Вирюс, Г. М. Родченков 625

Влияние внутримолекулярной водородной связи на адсорбцию серосодержащих аминокислот на графитированной термической саже

Е. С. Кузнецова, А. В. Ульянов, В. В. Варфоломеева, А. К. Буряк 633

Молекулярно-статистические расчеты адсорбции пролина и его гидроксипроизводных на графитированной термической саже

Е. С. Кузнецова, А. В. Ульянов, А. К. Буряк 638

Хроматографическое поведение и термодинамика адсорбции энантиомеров профенов на силикагеле с привитым антибиотиком эремомицином

Е. Н. Решетова, Л. Д. Аснин 643

Сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками хлорсодержащих пестицидов

С. А. Попов, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Чумичкина, Ю. А. Золотов 649

Влияние внутримолекулярной водородной связи на хроматографическое поведение фенилалкиламинов

В. В. Варфоломеева, А. В. Терентьев, А. К. Буряк 655

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамика образования комплексов органических молекул с ионом магния в воде: результаты квантово-химического моделирования

Ф. В. Григорьев, А. Ю. Головачева, А. Н. Романов, О. А. Кондакова, В. Б. Сулимов 661

Последовательность фазовых равновесных состояний в системе Tb–Mn–O при термической диссоциации соединения TbMn₂O₅

Л. Б. Ведмидь, А. М. Янкин, О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев 672

Фононная теплоемкость диборидов: приближение взаимодействующих подрешеток

В. В. Новиков 676

Расчет энтальпий образования кислородсодержащих производных адамантана квантово-химическими методами

Е. А. Зауэр, О. А. Зауэр 681

Thermochemistry & Nbo Analysis of Peptide Bond: Investigation of Basis Sets and Binding Energy

A. Tahan, F. Mollaamin, M. Monajjemi 686

Термодинамические свойства алкилзамещенных гамма-лактонов <i>В. Н. Емельяненко, С. П. Вережкин, Е. Н. Буракова, Г. Н. Розанов, М. К. Георгиева</i>	697
Расчет фазовой диаграммы системы медь–гадолиний <i>А. Л. Восков, И. А. Успенская</i>	704

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Параметрический анализ базовых моделей механизмов простейших каталитических реакций <i>В. И. Быков, С. Б. Цыбенкова</i>	709
Влияние ингибиторов на нормальную скорость горения богатых окислительными водородсодержащих смесей <i>Ю. Н. Шебеко, И. А. Болодьян, А. Ю. Шебеко, В. Ю. Навица, А. В. Томилин</i>	719
Влияние модифицирующих добавок на каталитические свойства интерметаллида Ni_3Al в процессе углекислотной конверсии метана <i>Л. А. Аркатова, Л. Н. Курина, Л. В. Галактионова</i>	726

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Молекулярно-динамическое моделирование кинетики нуклеации кластеров переохлажденного расплава NaCl <i>Ю. Г. Бушуев, С. В. Давлетбаева</i>	733
Investigating the Homogeneity of Nylon-6 and Polyvinyl Alcohol Blend <i>Mohsan Nawaz and Musa Kaleem Baloch</i>	741

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Новый вариант обработки электронных спектров диффузного отражения <i>Е. А. Соснов, А. А. Малков, А. А. Малыгин</i>	746
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Моделирование и расчет физико-химических параметров процесса диффузии атомарного водорода на поверхности нанотруб различного размера и хиральности <i>А. А. Кузубов, Р. П. Аврамов, М. А. Раимова, М. Н. Попов, Ю. М. Милютин, Т. А. Коженикова, П. В. Артюшенко</i>	753
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Пленки Ленгмюра–Блоджетт гидроксамовой кислоты ряда хиноксалинона <i>Т. А. Дуда, Л. Л. Свишкова, В. К. Хлесткин, К. А. Дембо, Л. Г. Янусова</i>	758
Термический коэффициент сорбции паров полимерными материалами <i>С. Ф. Гребенников, Ю. С. Чулкова</i>	765
Нарушение нормального <i>орто/пара</i> -отношения (3 : 1) воды в паровой фазе при динамической сорбции <i>П. О. Капранов, В. Г. Артёмов, А. М. Макуренков, В. И. Тихонов, А. А. Волков</i>	769

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние давления газа-носителя на удерживание сорбатов на монолитных капиллярных колонках в газовой хроматографии <i>А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. В. Козин, А. А. Курганов</i>	776
--	-----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Закономерности фотолиза азидов таллия

Э. П. Суровой, Л. И. Шурыгина, Л. Н. Бугерко, Н. В. Борисова

784

Рекомбинация заряда в возбужденных донорно-акцепторных комплексах с двумя полосами поглощения

В. Н. Ионкин, А. И. Иванов, Э. Воте

791

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Стандартная энтальпия образования $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6](\text{кр.})$

С. Н. Соловьев, А. А. Фирер, А. Я. Дунал

798

Contents

Vol. 83, No. 4, 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.

ALL-RUSSIA SYMPOSIUM “CHROMATOGRAPHY AND CHROMATO-MASS SPECTROMETRY”

Matrix Effect on the Determination of Synthetic Corticosteroids and Diuretics by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry <i>M. A. Dikunets, S. A. Appolonova, and G. M. Rodchenkov</i>	607
HPLC-MS/MS Determination of Erythropoietin According to Biochemical Markers in Sportsman Doping Control <i>S. A. Appolonova, M. A. Dikunets, and G. M. Rodchenkov</i>	615
Determination of Sulfates and Glucuronides of Endogenic Steroids in Bioliquids by High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry <i>E. N. Semenistaya, E. D. Viryus, and G. M. Rodchenkov</i>	625
The Influence of an Intramolecular H-Bond on the Adsorption of Sulfur-Containing Amino Acids on Graphitized Thermal Carbon Black <i>E. S. Kuznetsova, A. V. Ul'yanov, V. V. Varfolomeeva, and A. K. Buryak</i>	633
Molecular Statistical Calculations of the Adsorption of Proline and Its Hydroxy Derivatives on Graphitized Thermal Carbon Black <i>E. S. Kuznetsova, A. V. Ul'yanov, and A. K. Buryak</i>	638
The Chromatographic Behavior and Thermodynamic Characteristics of Adsorption of Prophene Enantiomers on Silica Gel with Grafted Eremomycin Antibiotic <i>E. N. Reshetova and L. D. Asnin</i>	643
The Sorption Properties of Polymers with Molecular Imprints of Chlorine-Containing Pesticides <i>S. A. Popov, S. G. Dmitrienko, Yu. A. Chumichkina, and Yu. A. Zolotov</i>	649
The Influence of Intramolecular H-Bond on Chromatographic Behavior of Phenylalkylamines <i>V. V. Varfolomeeva, A. V. Terent'ev, and A. K. Buryak</i>	655

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermodynamic Characteristics of Formation of Organic Molecule Complexes with the Magnesium Ion in Water: The Results of Quantum-Chemical Modeling <i>F. V. Grigor'ev, A. Yu. Golovacheva, A. N. Romanov, O. A. Kondakova, and V. B. Sulimov</i>	661
The Sequence of Equilibrium Phase States of the Tb–Mn–O System in the Thermal Dissociation of the TbMn ₂ O ₅ Compound <i>L. B. Vedmid', A. M. Yankin, O. M. Fedorova, and V. F. Balakirev</i>	672
The Phonon Heat Capacity of Diborides: The Approximation of Interacting Sublattices <i>V. V. Novikov</i>	676
Calculations of the Enthalpies of Formation of Oxygen-Containing Adamantane Derivatives by Quantum-Chemical Methods <i>E. A. Zauer and O. A. Zauer</i>	681
Thermochemistry and NBO Analysis of Peptide Bond: Investigation of Basis Sets and Binding Energy <i>A. Tahan, F. Mollaamin, and M. Monajjemi</i>	686

The Thermodynamic Properties of Alkylated γ -Lactones <i>V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, E. N. Burakova, G. N. Roganov, and M. K. Georgieva</i>	697
Phase Diagram Calculations for the Copper–Gadolinium System <i>A. L. Voskov and I. A. Uspenskaya</i>	704

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

A Parametric Analysis of the Basic Models of the Mechanisms of the Simplest Catalytic Reactions <i>V. I. Bykov and S. B. Tsybenova</i>	709
The Influence of Inhibitors on the Normal Rate of Combustion of Rich Near-Limit Hydrogen-Containing Mixtures <i>Yu. N. Shebeko, I. A. Bolod'yan, A. Yu. Shebeko, V. Yu. Navtsenya, and A. V. Tomilin</i>	719
The Influence of Modifying Admixtures on the Catalytic Properties of the Ni ₃ Al Intermetallic Compound in the Conversion of Methane with Carbon Dioxide <i>L. A. Arkatova, L. N. Kurina, and L. V. Galaktionova</i>	726

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Molecular Dynamics Simulation of the Kinetics of Nucleation of Supercooled NaCl Melt Clusters <i>Yu. G. Bushuev and S. V. Davletbaeva</i>	733
Investigating the Homogeneity of Nylon-6 and Polyvinyl Alcohol Blend <i>Mohsan Nawaz and Musa Kaleem Baloch</i>	741

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A New Approach to Processing Electronic Diffuse Reflectance Spectra <i>E. A. Sosnov, A. A. Malkov, and A. A. Malygin</i>	746
---	-----

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

Modeling and Calculations of the Physicochemical Parameters of Diffusion of Atomic Hydrogen on the Surface of Differently Sized Nanotubes with Different Chiralities <i>A. A. Kuzubov, R. P. Avramov, M. A. Raimova, M. N. Popov, Yu. M. Milyutina, T. A. Kozhevnikova, and P. V. Artyushenko</i>	753
--	-----

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Langmuir–Blodgett Films of Hydroxamic Acid of the Quinoxalinone Series <i>T. A. Duda, L. L. Sveshnikova, V. K. Khlestkin, K. A. Dembo, and L. G. Yanusova</i>	758
The Thermal Coefficient of Sorption of Vapors by Polymeric Materials <i>S. F. Grebennikov and Yu. S. Chulkova</i>	765
Deviations from the Normal <i>ortho/para</i> Ratio for Water (3 : 1) in the Vapor Phase in Dynamic Sorption <i>P. O. Kapralov, V. G. Artemov, A. M. Makurenkov, V. I. Tikhonov, and A. A. Volkov</i>	769

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

The Influence of Carrier Gas Pressure on the Retention of Sorbates on Monolithic Capillary Columns in Gas Chromatography <i>A. A. Korolev, V. E. Shiryaeva, T. P. Popova, A. V. Kozin, and A. A. Kurganov</i>	776
---	-----

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photolysis of Thallium Azide

E. P. Surovoi, L. I. Shurygina, L. N. Bugerko, and N. V. Borisova

784

Charge Recombination in Excited Donor-Acceptor Complexes
with Two Absorption Bands

V. N. Ionkin, A. I. Ivanov, and E. Vauthey

791

SHORT COMMUNICATIONS

The Standard Enthalpy of Formation of $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6](\text{cr})$

S. N. Solov'yov, A. A. Firer, and A. Ya. Dupal

798

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА
“ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ”**

*(К 100-летию со дня рождения профессора А.В. Киселева)**

УДК 543.51.061

**ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ
КОРТИКОСТЕРОИДОВ И ДИУРЕТИКОВ МЕТОДОМ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
В СОЧЕТАНИИ С ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ**

© 2009 г. М. А. Дикунец, С. А. Апполонова, Г. М. Родченков

ФГУП “Антидопинговый центр” Федерального агентства по физической культуре и спорту, Москва
E-mail: dikunets@yandex.ru

Представлена ВЭЖХ-МС/МС-методика селективного и надежного скринингового определения кортикостероидов и диуретиков в моче человека. Процедура пробоподготовки заключается в проведении экстракции, упаривании органического экстракта в токе азота и перерастворении сухого остатка. Экстракт проанализирован методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией с использованием электрораспылительной ионизации при атмосферной ионизации с регистрацией отрицательных ионов. Для всех определяемых соединений получены масс-спектры и определены характеристичные ионы, времена удерживания и пределы детектирования, при валидации процедуры проведена оценка степени подавления ионизации матрицей и извлечения аналитов из биологической жидкости человека, селективности и специфичности определения соединений.

Хромато-масс-спектрометрические методы широко используются для определения широкого круга ксенобиотиков, которые внесены в Запрещенный список Всемирного антидопингового агентства (ВАДА) [1]. Данные методы стали общепризнанным средством исследования распределения, метаболизма и выведения ксенобиотиков [2–10]. Показано, что высокоэффективная жидкостная хроматография/масс-спектрометрия (ВЭЖХ-МС) обладает неоспоримым преимуществом перед ГХ-МС [5–10]. В табл.1 приведены литературные данные [11–28] по определению кортикостероидов и диуретиков за последние 10 лет.

Объектами для химико-аналитического исследования на содержание запрещенных допинговых препаратов в подавляющем большинстве случаев являются пробы мочи спортсменов, где наряду с эндогенными соединениями: амины, мочевины, мочевиная кислота, карбоновые кислоты, стероиды, небольшое количество сахаров и желчных пигментов – присутствуют в значительных количествах экзогенные вещества (противовоспалительные и обезболивающие средства, миорелаксанты, изофлавоны и экистероиды из пищевых добавок). Все эти компоненты, совместно именуемые матрицей, являются основным фактором, влияющим на чувствительность определения вследствие

обладания сходными экстрактивными и аналитическими характеристиками. За счет компонентов матрицы происходит подавление ионизации и уменьшение сигнала определяемых веществ. В итоге при переходе от калибровочной смеси чистых стандартов к реальным биопробам пределы обнаружения определяемых ксенобиотиков увеличиваются на порядки величин в зависимости от состава матрицы. В этой связи необходимо тщательно исследовать эффект матрицы, поскольку он вносит значительный вклад в ошибку определения [5]. В руководстве по валидации биоаналитических методов установлено, что “в процедурах, основанных на применении ВЭЖХ-МС или ВЭЖХ-МС/МС-методов, эффект матрицы *должен быть* исследован для оценки точности, специфичности и селективности определения” [29].

Нами была разработана методика для одновременного определения синтетических кортикостероидов и диуретиков с применением ВЭЖХ-МС/МС с использованием электрораспылительной ионизации при атмосферном давлении с регистрацией отрицательных ионов [28]. Методика позволяет сократить количество применяемых процедур и уменьшить затраты на проведение допингового контроля одной пробы.

В данной работе исследовано влияние матрицы на степень извлечения и подавление ионизации при определении синтетических кортикосте-

* Симпозиум состоялся 14–18 апреля 2008 г. (пансионат “Клязьма”, Москва).

Таблица 1. Методы определения кортикостероидов и диуретиков по данным литературы

Метод	Предел обнаружения, нг/мл		Пробоподготовка	Литература
	Диуретики (MRPL 250)	Кортикостероиды (MRPL 30)		
ГХ-МС	100	–	ЖЖЭ/Дериватизация	[11]
	100	–	ЖЖЭ/Дериватизация	[12]
	–	0.2	ТФЭ/ЭГ/Дериватизация	[13]
ВЭЖХ-УФ	200	–	Разбавление образца мочи	[14]
ВЭЖХ-МС	5–100	–	ЖЖЭ/ЖЖЭ	[15]
ВЭЖХ-МС/МС	50–100	–	ТФЭ	[16]
	100	–	ТФЭ	[17]
	100	–	ЖЖЭ	[18]
	–	5–20	ЭГ/ЖЖЭ	[19]
	2–250	–	Разбавление образца мочи	[20]
	–	0.4–4.4	ТФЭ/ЭГ/ЖЖЭ	[21]
	10–50*	–	ТФЭ	[22]
	–	1–30**	ЖЖЭ/ЭГ/ЖЖЭ	[23]
	5–100***	–	ЖЖЭ	[24]
	–	4	ЖЖЭ	[25]
	–	1–5	ТФЭ	[26]
	–	2–20	МЖЭ	[27]
	10–50	0.5–5	ЖЖЭ	[28]

Обозначения: MRPL – минимально требуемый предел детектирования ВАДА [1], ЖЖЭ – жидкость-жидкостная экстракция, ТФЭ – твердофазная экстракция, МЖЭ – микрожидкостная экстракция, ЭГ – энзиматический гидролиз, * – одновременно определяют стимуляторы ЦНС и наркотические вещества; ** – одновременно определяют модафинил, мезокарб, станозолол, гестрион, тетрагидрогестрион; *** – одновременно определяют бета-адреноблокаторы.

роидов и диуретиков в виде отрицательно заряженных ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и исследуемые соединения

Кортикостероиды: кортизол, кортизон, флунизол, флуметазон, флюоцинолон ацетонид, флюорокортизон ацетат, будезонид, бетаметазон, дексаметазон, беклометазон, метилпреднизолон, дезоксиметазон, триамцинолон, триамцинолон ацетонид, дезонид, флюоокртолон, флюоорометолон, преднизон, преднизолон, дифлоразон диацетат, клобетазол пропионат – имели содержание основного компонента 99% и получены от Sigma-Aldrich, Германия.

Диуретики: хлортиазид, гидрохлортиазид, ацетазоламид, хлорталидон, клопамид, трихлорметиазид, политиазид, фуросемид, бендрофлюметиазид, бензтиазид, индапамид, буметанид, циклопентиазид, пробенецид и этакриновая кислота имели содержание основного компонента 99% и получены от Sigma-Aldrich, Германия. Торасемид (Diuver, Pliva Hrvatska d.o.o., Хорватия), ксипамид (Aquafor, Eli Lilly, США) и дихлорфенамид (Da-

ganide®, Merck, США) экстрагированы из терапевтических препаратов.

Стандартные растворы аналитов (1 мг/мл) готовили растворением точных навесок в точном объеме метанола. Рабочие растворы получали разбавлением и хранили до анализа в морозильной камере при –20°C. В качестве внутренних стандартов использовали флюооксиместерон и мэфрузид (LGC Standards, Германия) с содержанием основного компонента 99%.

Для проведения жидкость-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) использовали диэтиловый эфир “ч.д.а.” фирмы МедХимПром, Россия. Гидрокарбонат натрия и карбонат калия (все марки “ч.д.а.”) получены от ХимМед, Россия, сульфат аммония – Panreac, Испания. Для поддержания pH мочи перед экстракцией добавляли смесь гидрокарбоната натрия и карбоната калия (1:2), pH раствора измеряли с использованием pH-метра фирмы Mettler-Toledo, Швейцария.

Для приготовления подвижной фазы использовали деионизованную воду, полученную установкой Milli-Q plus (Millipore, Франция). Ацетат аммония и муравьиная кислота (Fluka, Швейца-

рия) служили в качестве модификатором подвижной фазы, метанол “для хроматографии” (Chromasolv®, Merck, Германия) – органического растворителя.

ЖЖЭ проводили на автоматическом шейкере фирмы Glas-Col®, США. Для получения контрастной поверхности раздела между органической и водной фазами использовали центрифугу марки Rotina 46R фирмы Hettich, Германия. Органический экстракт упаривали на упаривателе фирмы Barnstead Inc., США, совмещенном с генератором азота марки Mistral-4 фирмы Schmidlin-DBS AG, Чехия.

Оборудование

ВЭЖХ-МС/МС-анализ выполняли на хромато-масс-спектрометре с тройным квадрупольным анализатором TSQ Quantum Ultra фирмы Thermo Finnigan, США, соединенным через нагреваемый электроспрейный интерфейс типа HESI с высокоэффективным жидкостным хроматографом модели Surveyor, оснащенным автосамплером, насосом высокого давления, дегазатором и блоком для термостатирования хроматографической колонки, программное обеспечение Xcalibur версии 1.3.

Хроматографические условия

Хроматографическое разделение проводили на колонке Eclipse XDB-C18, 150 × 2.1 мм, размер частиц 5 мкм, размер пор 100 Å, фирмы Agilent, США. Подвижная фаза – 0.05% раствор муравьиной кислоты с 0.2 мМ раствором ацетата аммония (рН 3.0) (А) и метанол (В). Скорость потока подвижной фазы постоянная (0.2 мл/мин). Для хроматографического разделения веществ использовали градиентное элюирование: 0 мин – 40% В; 8–9 мин – 90% В; 12–18 мин – 40% В, и термостатирование колонки при 50°C.

Масс-спектрометрические условия

Ионизация при атмосферном давлении осуществлялась электрораспылением в режиме регистрации отрицательных ионов. Напряжение на капилляре – 3.8 кВ; температура капилляра – 245°C; скорость потока осушающего газа (азот) – 0.45 л/мин; скорость потока газа (аргон) в камере соударения – 0.075 л/мин; температура в камере ионизации – 200°C; давление на распылителе – 2 атм. Детектирование проводили в режиме регистрации селективных реакций (SRM). Ширина пика для прекурсор-ионов и соответствующих характеристичных ионов на первом квадруполе (Q1) и третьем квадруполе (Q3) составляла 0.5 а.е.м. на половине высоты пика, время задержки – 5 мс.

Пробоподготовка биологической жидкости

К образцу мочи (5 мл) добавляли 50 мкл раствора внутреннего стандарта, содержащего флюоксиместерон (50 нг/мкл) и мефрузид (10 нг/мкл), подщелачивали до рН 9.5–10.0 смесью гидрокарбоната натрия и карбоната калия, добавляли 2 г сульфата аммония. Экстрагировали с 5 мл органического растворителя в течение 10 мин на автоматическом экстракторе. Центрифугировали при 3000 об./мин в течение 10 мин, органический экстракт упаривали досуха в токе азота. Сухой остаток перерастворяли в 100 мкл подвижной фазы, 15 мкл экстракта вводили в систему ВЭЖХ-МС/МС с электрораспылительной ионизацией при атмосферном давлении в режиме регистрации отрицательных ионов для детектирования синтетических кортикостероидов и диуретиков.

Валидацию разработанной методики проводили согласно руководству по валидации биоаналитических методов [29] и методическим рекомендациям ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 и ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 [30, 31].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизацию масс-спектрометрических условий детектирования проводили непрерывным прямым вводом раствора (5 мкг/мл) каждого соединения в масс-спектрометр с использованием встроенного шприцевого насоса со скоростью потока 10 мкл/мин. Для кортикостероидов в условиях электрораспылительной ионизации при атмосферном давлении характерно образование отрицательных прекурсор-ионов с муравьиной кислотой – $[M + HCOO]^-$, для диуретиков – депротонированной молекулы $[M-H]^-$. Исключением является хлорталидон, образующий отрицательно заряженный аддукт-ион, как и кортикостероиды. Оптимизацию условий фрагментации прекурсор-ионов для получения характеристичных ионов проводили, изменяя напряжение на скиммере и энергию соударений. На основании полученных масс-спектров были выбраны для каждого соединения характеристичные ионы, которые в дальнейшем использовались для детектирования анализов с применением режима регистрации селективных реакций (SRM) (табл. 2).

Для оценки селективности и специфичности выбранных характеристичных ионов изучили влияние мешающих фоновых веществ в моче. Проанализированы 20 экстрактов бланковых образцов мочи, отобранных у здоровых добровольцев, не принимавших лекарственных средств. На каждой масс-хроматограмме производили анализ участков, соответствующих временам удерживания определяемых веществ в пределах одной минуты, что составляло окно в пределах $\pm 5\%$ от времени

Таблица 2. Прекурсор-ионы и характеристичные ионы определяемых соединений при использовании электро-распылительной ионизации при атмосферном давлении с регистрацией отрицательных ионов

Соединение	τ , мин	M_w	Прекурсор-ион	m/z (CE)
Диуретики				
Ацетазоламид	2.0	222	221 [M-H] ⁻	221(16); 83(16)
Бендрофлюметиазид	5.8	421	420 [M-H] ⁻	289(22); 239(23)
Бензтиазид	5.8	431	430 [M-H] ⁻	308(21); 228(38)
Буметанид	8.6	364	363 [M-H] ⁻	319(14); 207(22)
Гидрохлортиазид	1.9	297	296 [M-H] ⁻	269(15); 205(17)
Дихлорфенамид	2.6	305	349 [M-H] ⁻	303(10); 239(20)
Индапамид	6.0	365	364 [M-H] ⁻	233(15); 189(15)
Клопамид	4.8	345	344 [M-H] ⁻	308(15); 230(15)
Ксипамид	7.3	354	353 [M-H] ⁻	274(20); 126(30)
Мефрузид	5.8	383	382 [M-H] ⁻	190(30)
Политиазид	5.7	439	438 [M-H] ⁻	398(10); 324 (20)
Пробенецид	8.8	285	284 [M-H] ⁻	240(12); 140(25)
Торасемид	5.8	348	347 [M-H] ⁻	262(10); 195(30)
Трихлортиазид	3.0	380	380 [M-H] ⁻	242(20); 306 (10)
Фуросемид	5.5	330	329 [M-H] ⁻	205(20); 126(37)
Хлорталидон	3.4	338	383 [M + HCOO] ⁻	337(16); 190(23)
Хлортиазид	1.9	295	294 [M-H] ⁻	214(25); 179(40)
Циклопентиазид	6.5	377	378 [M-H] ⁻	269(20); 205(20)
Этакриновая кислота	9.3	302	301 [M-H] ⁻	243(13); 207(26)
Кортикостероиды				
Беклометазон	8.3	409	453 [M + HCOO] ⁻	377(9); 341(25)
Бетаметазон	8.1	392	437 [M + HCOO] ⁻	361(17); 307 (30)
Будезонид	10.0	430	475 [M + HCOO] ⁻	475 (5); 357(22)
Дезоксиметазон	8.9	376	421 [M + HCOO] ⁻	421(5); 355(20)
Дезонид	8.7	416	461 [M + HCOO] ⁻	461(10); 357(20)
Дексаметазон	8.1	392	437 [M + HCOO] ⁻	361(17); 307 (30)
Дифлоразон диацетат	9.8	494	539 [M + HCOO] ⁻	539 (14); 479(14)
Клобетазол пропионат	10.5	466	511 [M + HCOO] ⁻	465 (15); 429(19)
Кортизол	7.2	362	407 [M + HCOO] ⁻	331(21); 297(27)
Кортизон	6.8	360	405 [M + HCOO] ⁻	301(24); 329(19)
Метилпреднизолон	8.3	374	419 [M + HCOO] ⁻	343(23); 309(24)
Преднизолон	6.9	360	405 [M + HCOO] ⁻	331(21); 329(19)
Преднизон	6.6	358	403 [M + HCOO] ⁻	327(18); 299 (22)
Триамцинолон	5.3	394	439 [M + HCOO] ⁻	363(12); 345(20)
Триамцинолон ацетонид	8.6	434	479 [M + HCOO] ⁻	375(27); 337(24)
Флюорокортизон 21-ацетат	8.3	422	467 [M + HCOO] ⁻	467(5); 349(20)
Флюометазон	7.8	410	455 [M + HCOO] ⁻	379(20); 328(33)
Флюнизолид	8.6	434	479 [M + HCOO] ⁻	375(15); 357(22)
Флюоксиместерон	8.9	336	381 [M + HCOO] ⁻	381(5)
Флюоцинолон ацетонид	8.3	452	497 [M + HCOO] ⁻	431(18); 393(15)
Флюорокортолон	8.8	376	421 [M + HCOO] ⁻	421(10); 374(20)
Флюорометолон	8.6	376	421 [M + HCOO] ⁻	421(10); 355(20)

Обозначения: τ – время удерживания, CE – энергия соударения.

Таблица 3. Степень извлечения (γ), эффект матрицы на ионизацию (σ) и предел обнаружения (χ) для кортикостероидов и диуретиков ($P = 0.95$, $n = 10$)

Соединение	σ , %	γ , %	χ , нг/мл	Соединение	σ , %	γ , %	χ , нг/мл
Диуретики				Кортикостероиды			
Ацетазоламид	25	21	50	Беклометазон	13	81	1
Бендрофлуметиазид	14	84	10	Бетаметазон	16	91	1
Бензтиазид	10	78	10	Будезонид	14	72	1
Буметанид	18	86	20	Дезоксиметазон	12	90	1
Гидрохлортиазид	30	89	10	Дезонид	19	89	1
Дихлорфенамид	15	92	20	Дексаметазон	16	91	1
Индапамид	17	77	10	Дифлоразон диацетат	24	73	5
Клопамид	11	87	10	Клобетазол пропионат	31	97	5
Ксипамид	33	85	10	Метилпреднизолон	23	80	5
Мефрузид	12	84	10	Преднизолон	12	92	1
Политиазид	14	82	10	Преднизон	13	96	1
Пробенецид	14	96	20	Триамцинолон	18	82	5
Торасемид	19	79	20	Триамцинолон ацетонид	11	95	3
Трихлортиазид	8	67	10	Флюорокортизон 21-ацетат	23	89	1
Фуросемид	17	64	10	Флюметазон	10	93	2
Хлорталидон	24	88	10	Флюнизолид	16	92	0.5
Хлортиазид	17	20	50	Флюоксиместерон	25	97	10
Циклопентиазид	16	83	10	Флюоцинолон ацетонид	7	87	5
Этакриновая кислота	6	74	20	Флюорокортолон	19	85	5
				Флюорометолон	15	85	5

удерживания. Селективность считали приемлемой, если на всех полученных масс-хроматограммах на указанных участках не было интерферирующих пиков с отношением сигнал/шум более или равным 3:1.

Последовательные этапы пробоподготовки: экстракция, очистка, концентрирование пробы – вносят свой вклад в неопределенность всей процедуры, влияющую на конечный результат определения. Особенно важный этап – экстракция аналита из матрицы. Контроль полноты экстракции и остальных аналитических этапов проводили методом добавок внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта для диуретиков выбрали близкое по структуре соединение – мефрузид, а в качестве внутреннего стандарта для определения синтетических кортикостероидов – флюоксиместерон – анаболический стероид, обладающий близкими экстрактивными свойствами с кортикостероидами, включенный в список запрещенных препаратов ВАДА и полностью метаболизирующийся в организме человека [32, 33]. Идентификацию аналитов в образцах проводили по трем параметрам: время удерживания, выбранные характеристичные ионы и соотношения интенсивностей выбранных ионов, которые оставались постоянным в широком диапазоне концентраций.

Ранее нами [28] для оптимизации условий пробоподготовки образца в работе было изучено влияние pH среды и природы органического растворителя при проведении ЖЖЭ на степень экстракции неконъюгированных кортикостероидов и диуретиков. Оптимальным экстрагентом для одновременного извлечения определяемых соединений из биожидкости выбран диэтиловый эфир, а pH раствора – 9.5–10.0.

Одним из важных факторов, который может влиять на специфичность и чувствительность определения веществ с использованием масс-селективного детектора, является подавление ионизации компонентами матрицы исследуемого образца. Анализ данных, полученных при исследовании биологических экстрактов с использованием электрораспылительной ионизации при атмосферном давлении показал, что основной причиной подавления ионизации является изменение свойств спрея (потока мелкодисперсных капель растворителя) из-за присутствия нелетучих или малолетучих растворенных веществ [34]. Нелетучие соединения (соли, ион-парные реагенты, эндогенные соединения, лекарственные препараты и их метаболиты) влияют на эффективность образования или испарения капель в спрее. В итоге это оказывает влияние на количество заряженных

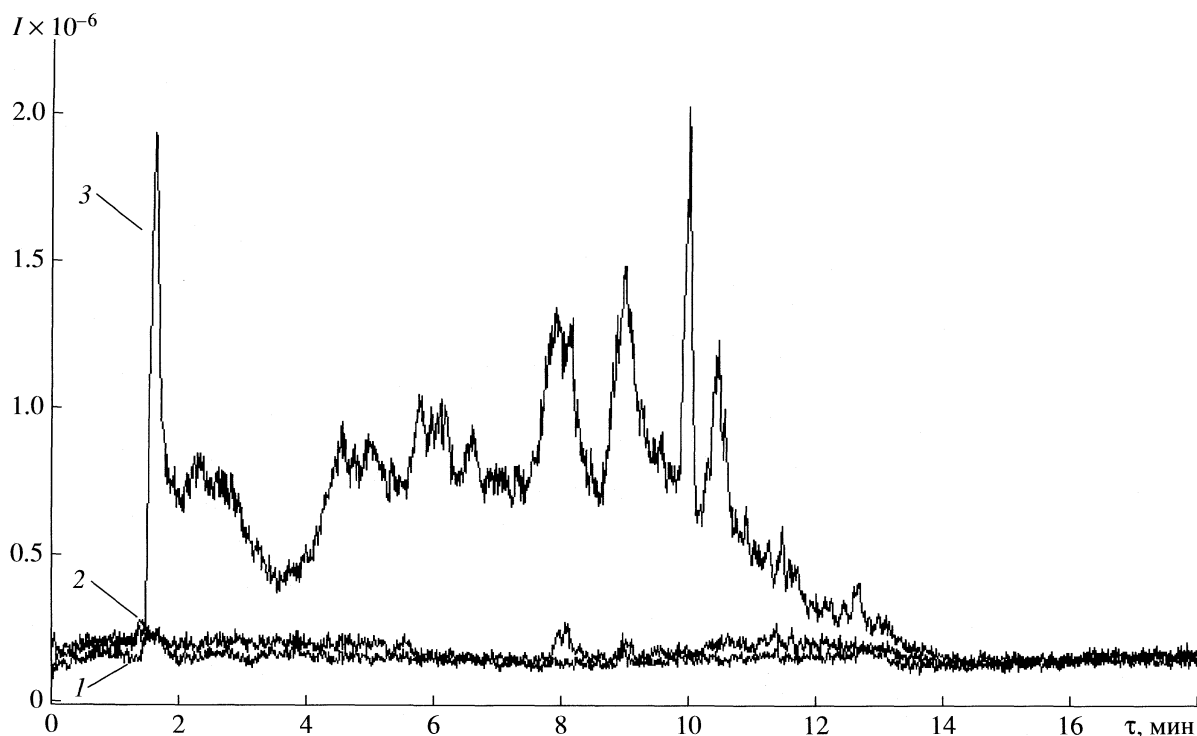


Рис. 1. Масс-хроматограммы подвижной фазы (1), экстрактов воды (2) и бланкового образца мочи (3), полученные ВЭЖХ-МС с электрораспылительной ионизацией при атмосферном давлении с регистрацией отрицательных ионов в режиме сканирования полного ионного тока в диапазоне 60–570 а.е.м.; τ – время удерживания.

ионов в газовой фазе, попадающих затем в масс-спектрометр. Подавление ионизации зависит от отношения массы к заряду (m/z) образовавшихся ионов, так как молекулы, образующие ионы с высоким m/z , могут подавлять отклик ионов с низким значением m/z [35]. Кроме того, показано [36], что подавление ионизации полярных анализов больше, чем менее полярных.

Оценку эффекта матрицы и степени экстракции проводили с использованием различных вариантов введения определяемых веществ. Отклик 1 (отношение площади аналита к площади внутреннего стандарта) получали в результате анализа перерастворенных в подвижной фазе растворов внутренних стандартов и смеси кортикостероидов (30 нг/мл) и диуретиков (100 нг/мл). Отклик 2 (pre-spiking), отражающий влияние суммарного вклада стадии пробоподготовки образца и эффекта матрицы на определение соединений, получен в результате анализа экстракта бланкового образца мочи с добавкой растворов внутренних стандартов и смеси определяемых веществ перед экстракцией. При ВЭЖХ-МС/МС-анализе экстракта бланкового холостого образца мочи с добавлением смеси кортикостероидов, диуретиков и внутренних стандартов после экстракции получали отклик 3 (post-spiking), который учитывает только влияние матрицы. Эффект подавления

ионизации ксенобиотиков матрицей (β) и степень извлечения (α) считали по следующим формулам:

$$\alpha = \frac{I_2}{I_3} 100\%, \quad (1)$$

$$\beta = 100 - \frac{I_3}{I_1} 100\%, \quad (2)$$

где I_i – интенсивность i -го отклика.

Для всех определяемых веществ степень извлечения из мочи была в пределах 70–95%, за исключением ацетазоламида и хлортиазида (табл. 3). Однако предел обнаружения этих соединений из матрицы составил 50 нг/мл за счет высокой чувствительности ВЭЖХ-МС/МС-метода, что значительно ниже установленных ВАДА значений минимально требуемых пределов детектирования (MRPL) для диуретиков (250 нг/мл). Пределы обнаружения для кортикостероидов, полученные разработанной методикой, лежат в несколько раз ниже установленного MRPL, составляющего 30 нг/мл. Степень подавления ионизации фоновыми компонентами матрицы для большинства определяемых веществ находится в диапазоне 10–25% (табл. 3). Поскольку степени извлечения аналитов и подавления их ионизации матрицей могут изменяться от образца к образцу, проведен сравнительный анализ 20 образцов мочи. Сравнение полученных данных по-

казало, что изученные параметры практически не меняются от образца к образцу.

Масс-хроматограммы подвижной фазы, экстрактов воды и бланкового образца мочи, полученные в режиме сканирования полного ионного тока, представлены на рис. 1. Проба экстракта воды (water-reagents blank), подверженная всем стадиям пробоподготовки, учитывает влияние используемых реактивов для пробоподготовки рутинных образцов проб на ионизацию аналитов. При этом эффекта подавления ионизации реактивами практически не наблюдали. Сравнительный анализ масс-хроматограмм показал, что в выбранных условиях пробоподготовки и анализа подавление ионизации в режиме электрораспылительной ионизации с регистрацией отрицательных ионов незначительное.

Нами изучено влияние объема вводимого экстракта в систему ВЭЖХ-МС/МС в режиме регистрации селективных реакций на отношение сигнала к шуму (S/N). На рис. 2 представлены зависимости отношения сигнала к шуму для ряда соединений, выходящих во всем временном диапазоне масс-хроматограммы, от объема введенного экстракта. Зависимости имеют вид кривых с максимумами при объеме 15–20 мкл. При увеличении объема вводимого образца более 25 мкл наблюдали заметное уменьшение отношения сигнала к шуму. Объем вводимого экстракта 15 мкл выбран оптимальным, поскольку именно при этом значении наблюдали максимум сигнала для веществ, имеющих более низкий коэффициент чувствительности. При отработанном способе пробоподготовки образца биожидкости и оптимизированных хроматографических и масс-спектрометрических условиях определены пределы обнаружения для кортикостероидов и диуретиков (табл. 3).

Разработанная стандартная процедура является специфичной, чувствительной и надежной для определения кортикостероидов и диуретиков в биологической жидкости человека, позволяющая сочетать как качественное, так и количественное определение аналитов.

Таким образом, в разработанной методике для одновременного извлечения и определения синтетических кортикостероидов, диуретиков, стимуляторов ЦНС, наркотических веществ и анаболических стероидов методом ВЭЖХ-МС/МС с использованием электрораспылительной ионизации с регистрацией отрицательных ионов оценены степень извлечения, влияние матрицы на гашение ионизации кортикостероидов и диуретиков, показано влияние объема вводимого экстракта на отношение сигнала к шуму определяемых аналитов. Степень подавления ионизации фоновыми компонентами матрицы для кортикостероидов и диуретиков составила 10–25%, что позволяет определять

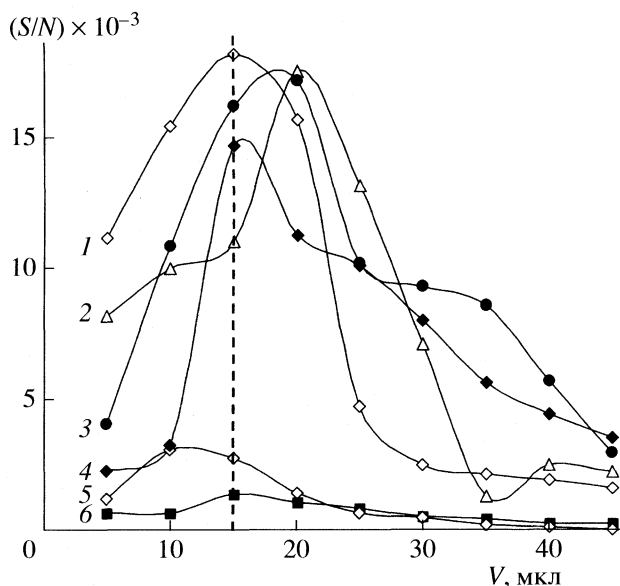


Рис. 2. Зависимости отношения сигнала к шуму от объема вводимого экстракта (V) в систему ВЭЖХ-МС/МС в режиме регистрации селективных реакций для соединений, включенных в скрининг-анализ: 1 – бетаметазон ($R_t = 7.3$ мин); 2 – клобетазол пропионат ($R_t = 9.6$ мин); 3 – этакриновая кислота ($R_t = 8.6$ мин); 4 – клопамид ($R_t = 4.1$ мин); 5 – ацетазоламид ($R_t = 1.8$ мин); 6 – дифлоразон диацетат ($R_t = 8.8$ мин).

кортикостероиды и диуретики в моче на концентрационном уровне в 5–30 раз ниже, чем минимально требуемый нижний предел обнаружения, установленный ВАДА.

Основное достоинство разработанной методики – охват большого количества аналитов различных классов и существенное снижение затрат на проведение анализа одного образца на содержание запрещенных препаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The World Anti-Doping Code. The 2008 Prohibited List. International Standard for Laboratories. 2008.
2. Kitson F. G., Larsen B. S., McEwen C. N. Gas Chromatography and Mass Spectrometry. N.Y.: Academic, 1996. 381 p.
3. Blau K., Halkl J. M. Handbook of Derivatives for Chromatography. N.Y.: John Wiley, 1993. 369 p.
4. Niessen W. M. A. Current Practice in Gas Chromatography – Mass Spectrometry. N.Y. etc: CRC, 2001. 528 p.
5. Korfmaier W. A. Using Mass Spectrometry for Drug Metabolism Studies. N.Y. etc: CRC, 2005. 270 p.
6. Rossi D. T., Sinz M. Mass Spectrometry in Drug Discovery. N.Y. etc: CRC, 2001. 432 p.
7. Niessen W. E. Current Practice in Liquid Chromatography – Mass Spectrometry. N.Y. Elsevier Science Publishing Company, 1998. 448 p.
8. Niessen W. M. A. Liquid Chromatography – Mass Spectrometry. N.Y. etc: CRC, 2006. 632 p.

9. Lee M. S. LC/MS Application in Drug Development. N.Y.: Wiley-Interscience, 2002. 256 p.
10. Kautsky M. Steroid Analysis by HPLC. N.Y. etc: CRC, 1981. 424 p.
11. Morra V., Davit P., Capra P. et al. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1135. № 2. P. 219.
12. Amendola L., Colamonici C., Mazzarino M., Botre F. // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 475. № 1–2. P. 125.
13. Hidalgo O.H., Lopez M.J., Carazo E.A. et al. // J. Chromatogr. B. 2003. V. 788. № 2. P. 233.
14. Rosado M.A., Gasco L.A., Santos M.A., Izquierdo H.R. // J. Chromatogr. 2000. V. 748. № 2. P. 415.
15. Sanz-Nebot V., Toro I., Berges R., Ventura R., Segura J. // J. Mass Spectrom. 2001. V. 36. № 6. P. 652.
16. Thieme D., Grosse J., Lang R. et al. // J. Chromatogr. B. 2001. V. 757. № 1. P. 49.
17. Goebel C., Trout G. J., Kazlauskas R. // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 502. № 1. P. 65.
18. Deventer K., Delbeke F.T., Roels K., Van Eenoo P. // Biomed. Chromatogr. 2002. V. 16. № 8. P. 529.
19. Mazzarino M., Turi S., Botre F. // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 390. № 5. P. 1389.
20. Politi L., Morini L., Poletti A. // Clin. Chim. Acta. 2007. V. 386. № 1–2. P. 46.
21. Toubert M.E., van Engelen M.C., Georgakopoulos et al. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 586. № 1–2. P. 137.
22. Kolmonen M., Leinonen A., Pelander A., Ojanpera I. // Ibid. 2007. V. 585. № 1. P. 94.
23. Mazzarino M., Botre F. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2006. V. 20. № 22. P. 3465.
24. Deventer K., Van Eenoo P., Delbeke F.T. // Ibid. 2005. V. 19. № 2. P. 90.
25. Deventer K., Delbeke F. T. // Ibid. 2003. V. 17. № 18. P. 2107.
26. Fluri K., Rivier L., Dienes-Nagy A. et al. // J. Chromatogr. A. 2001. V. 926. № 1. P. 87.
27. Kuuranne T., Kotiaho T., Pedersen-Bjergaard S. et al. // J. Mass Spectrom. 2003. V. 38. № 1. P. 16.
28. Дикунец М.А., Анполонова С.А., Родченков Г.М. Тез. докл. Всерос. симпозиума “Хроматография и хромато-масс-спектрометрия”. Москва. 14–18 апреля 2008. С. 35.
29. Guidance for Industry, Bioanalytical Methods Validation, U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), 2001, Available at <http://www.fda.gov/cder/guidance/4252fnl.htm>.
30. ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002.
31. ГОСТ Р ИСО 5725–2–2002.
32. Pozo O.J., Van Thuyne W., Deventer K. et al. // J. Mass Spectrom. 2008. V. 43. № 3. P. 394.
33. Schanzer W. // Clin. Chem. 1996. V. 42. № 7. P. 1001.
34. King R., Bonfiglio R., Fernandez-Metzler C., Miller-Stein C. et al. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2000. V. 11. № 11. P. 942.
35. Sterne J.L., Johnston M.V., Nicol G.R., Ridge D.P. // J. Mass Spectrom. 2000. V. 35. № 3. P. 385.
36. Bonfiglio R., King R.C., Olah T.V., Merkle K. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. V. 13. № 12. P. 1175.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА
“ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ”**

УДК 543.51.061

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЭРИТРОПОЭТИНА ПО БИОХИМИЧЕСКИМ МАРКЕРАМ
В ДОПИНГОВОМ КОНТРОЛЕ СПОРТСМЕНОВ**

© 2009 г. С. А. Апполонова, М. А. Дикунец, Г. М. Родченков

ФГУП “Антидопинговый центр” Федерального агентства по физической культуре и спорту, Москва
E-mail: appolonova@dopingcontrol.ru

Предложен метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с tandemной масс-спектрометрией для определения приема запрещенного допингового полипептидного гормона–эритропоэтина (ЕРО). Проверена гипотеза о влиянии ЕРО на систему АДМА–ДДАГ–НО-синтазы (АДМА–асимметричный диметиларгинин, ДДАГ–диметиларгининдиметиламиногидролаза), изменения в которой могут быть косвенными биохимическими маркерами приема спортсменами запрещенного препарата ЕРО. Установлено, что концентрация в моче биохимических маркеров в контрольной группе варьировала в пределах 10–40 мкг/мл для АДМА и СДМА, и 0.5–10 мкг/мл для аргинина и цитруллина. Показано, что по сравнению с референсными значениями, уровень АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина был достоверно повышен: 40–270 мкг/мл, 40–240 мкг/мл, 10–60 мкг/мл и 12–140 мкг/мл соответственно – после однократного внутривенного введения 2000 МЕ/день рекомбинантного ЕРО альфа (Эпокрин) двум добровольцам. Сделан вывод, что одновременное повышение уровня аргинина, метиларгининов и цитруллина может служить косвенным маркером злоупотребления эритропоэтином спортсменами. Данный метод рекомендован для использования в качестве быстрого скринингового анализа.

В запрещенный список Всемирного антидопингового агентства (ВАДА) внесена группа гормонов и подобных субстанций [1]. К этому классу относят хорионический гонадотропин человека (ХГЧ), кортикотропин, гормон роста (соматотропин, соматотропный гормон, СТГ), инсулин, эритропоэтин (ЕРО), а также все факторы, стимулирующие гипоталамус и тем самым – продукцию гормонов гипоталамуса. На сегодняшний день прямые методы определения злоупотребления спортсменом каким-либо полипептидом в моче человека разработаны только для ХГЧ и ЕРО. Основными проблемами при определении соединений этого класса является то, что все они вырабатываются организмом человека и в большинстве случаев эндогенная и экзогенная формы интересующих нас полипептидов не выделяются в неизменном виде с мочой – это основная биожидкость, предоставляемая для проведения допингового контроля.

Поэтому в данной работе мы предлагаем косвенный метод определения приема эритропоэтина по мочевым биомаркерам. Под биомаркерами мы понимаем некую биохимическую характеристику, которая измерена и оценена как индикатор нормальных биологических процессов, патогенных процессов или физиологических реакций на терапевтическое вмешательство.

Эритропоэтин

Эритропоэтин (ЕРО) является кислым гликопротеином, состоящим из цепи 165 аминокислот и карбоангидратной части, и активно гликозилирован. Поскольку эндогенный и экзогенный (рекомбинантный) эритропоэтины (rh-ЕРО) имеют идентичную аминокислотную структуру, рекомбинантный ЕРО практически неотличим от своего эндогенного аналога.

Современный арсенал методов, предназначенных для определения ЕРО, включает прямые и косвенные подходы. Прямой метод основывается на разделении естественного ЕРО и rh-ЕРО, по разному распределению изоформ эритропоэтина, имеющих различные гликозидные фрагменты [2, 3]. Существенным ограничением данного метода является трудоемкая процедура (3 дня) пробоподготовки образца и высокая стоимость анализа. Также некоторые спортивные федерации для предварительного контроля отслеживают изменения физиологических параметров крови: гемоглобин, гематокрит, ретикуляциты, которые изменяются после введения ЕРО [4, 5]. Однако и гемоглобин, и гематокрит – это показатели, на которые оказывают воздействие многие факторы. В частности, они могут изменяться даже после одной тренировки на выносливость. Более того, эти показатели характеризуются значительной индивидуальной вариабельностью.

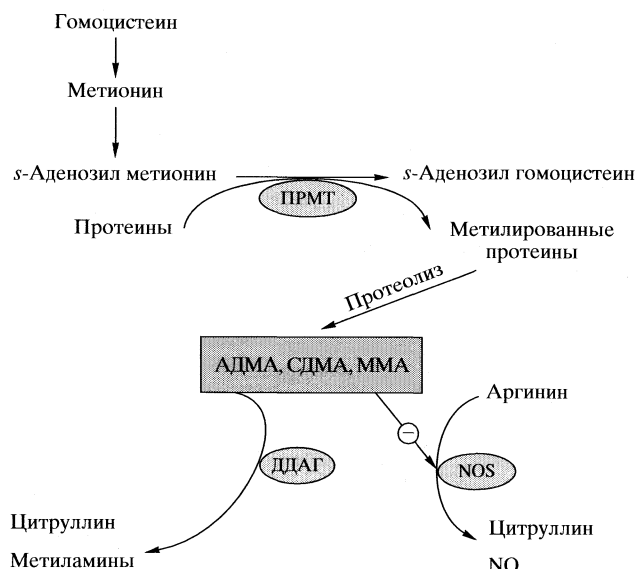
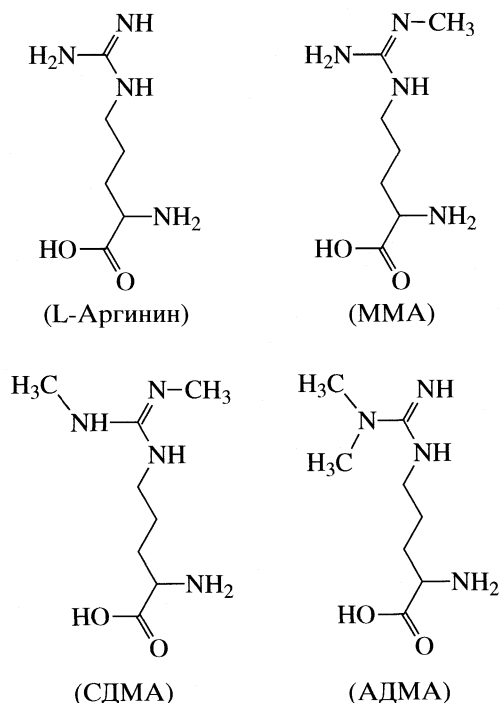


Рис. 1. Участие метиларгининов в метаболизме NO: PRMT – протеинаргининметилтрансфераза, NOS – NO-синтаза, DDAH – диметиларгининдиметиламиногидролаза.

Метиларгинины как биомаркеры ЕРО

Эндогенные метилированные аналоги L-аргинина, такие как: монометиларгинин (N^G -монометил-L-аргинин, MMA), асимметричный диметиларгинин (N^G, N^G -диметил-L-аргинин, АДМА) и симметричные диметиларгинин (N^G, N^G -диметил-L-аргинин, СДМА) являются эндогенными ингибиторами NO-синтазы.



Это свойство АДМА впервые в 1992 году описал Валланс [6].

АДМА получается из метилированных протеинов посредством протеинаргининметилтрансферазы с последующим гидролизом (рис. 1). У здоровых людей в день вырабатывается до 60 мг АДМА и примерно 10 мг из них выводится почками. Энзиматический механизм регулируется ДДАГ, и именно этот энзим ответствен за уровень концентрации АДМА в плазме.

Таким образом, уменьшение активности ДДАГ приводит к увеличению концентрации АДМА в плазме, что, в свою очередь, приводит к ингибированию синтеза NO. Известны следующие факторы, вызывающие ингибирование ДДАГ: гиперлипидемия, диабет, гипертензия, гипергомоцистеинемия, гипергликемия, возбудители инфекций, гомоцистеин, и высокие дозы эритропоэтина [7–15].

Цель нашего исследования – проверка гипотезы о влиянии ЕРО на систему АДМА–ДДАГ–NO-синтазы (рис. 1), изменения в которой могут быть косвенными биохимическими маркерами, указывающими на возможный прием спортсменами запрещенного препарата ЕРО. Для этой цели оптимизирован быстрый метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с tandemной масс-спектрометрией (ВЭЖХ–МС/МС) одновременного определения АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в моче человека, изучены реакции диссоциации молекул, индуцированные соударениями (далее реакции СИД от английского collision-induced dissociation). Установлены референсные значения уровней АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в моче у популяции здоровых людей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и исследуемые соединения

L-Аргинин, асимметричный диметиларгинин (АДМА), симметричный диметил аргинин (СДМА), цитруллин с содержанием основного компонента 99% получены от Sigma-Aldrich, Германия. В качестве внутренних стандартов (ISTD) использовали синефрин (Sigma-Aldrich, Германия), содержание основного компонента 99%. Экзогенный эритропоэтин Эпокрин® (rh-ЕРО, 2000 МЕ, ЕРОэтин альфа) производства ГосНИИ особо чистых препаратов (С.-Петербург, Россия).

Стандартные растворы аналитов (1 мг/мл) готовили растворением точных навесок в точном объеме метанола. Рабочие растворы получали разбавлением. Рабочие растворы до анализа хранили при -20°C .

Для приготовления элюента использовали метанол “для хроматографии” (Chromasolv®, Merck, Германия), ацетат аммония и муравьиную кислоту (Fluka, Швейцария); для приготовления подвижной фазы – деионизованную воду, полученную установкой Milli-Q plus (Millipore, Франция).

Оборудование

ВЭЖХ–МС/МС-анализ выполняли на хромато-масс-спектрометре с тройным квадрупольным анализатором TSQ Quantum фирмы Thermo Finnigan (США), соединенным с высокоэффективным жидкостным хроматографом модели Surveyor, оснащенный автосамплером, насосом высокого давления и дегазатором фирмы Thermo Finnigan (США).

Хроматографические условия

Для хроматографического разделения использовали колонку Eclipse XDB-C8, 150 × 4.6 мм, размер частиц 5 мкм, размер пор 100 Å, фирмы Agilent (США); в качестве мобильной фазы – 0.05% раствор муравьиной кислоты с 20 мМ раствором ацетата аммония (рН 3.0) (А) и метанол (В). Скорость потока подвижной фазы постоянная и составила 0.2 мл/мин. Для разделения определяемых веществ использовали градиентное элюирование: 0 мин – 40% (В); 3–9 мин – 90% (В), общее время анализа с учетом стабилизации системы перед вводом следующего образца составило 15 мин.

Масс-спектрометрические условия

Ионизация при атмосферном давлении осуществлялась электрораспылением в режиме регистрации положительных ионов. Напряжение на капилляре – 4.0 кВ; температура капилляра – 200°C; скорость потока осушающего газа (азот) – 0.45 л/мин; скорость потока газа (аргон) в камере соударения – 0.075 л/мин; температура в камере ионизации – 200°C; давление на распылителе – 2 атм.

Для АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в условиях электрораспылительной ионизации при атмосферном давлении характерно образование протонированной молекулы $[M + H]^+$. Детектирование определяемых веществ проводилось в режиме регистрации селективных реакций (SRM). Для количественного определения в моче человека использовали следующие переходы: АДМА $m/z = 203 \rightarrow m/z = 46$ (энергия соударения (СЕ), –20 эВ); СДМА $m/z = 203 \rightarrow m/z = 172$ (СЕ, –13 эВ); аргинин $m/z = 175 \rightarrow m/z = 70$ (СЕ, –16 эВ); цитруллин $m/z = 176 \rightarrow m/z = 70$ (СЕ, –20 эВ) и синеврин $m/z = 150 \rightarrow m/z = 135$ (СЕ, –20 эВ). Ширина пика для прекурсор-ионов и соответствующих

характерных ионов на первом квадруполе (Q1) и третьем квадруполе (Q3) составила 0.5 а.е.м. (на половине высоты), время задержки – 5 мс. Обработка данных проводилась с применением программного обеспечения Xcalibur версии 1.3 фирмы Thermo Finnigan, США. Для изучения реакций СИД, для каждого соединения применяли пять разных энергий соударения: 5, 10, 15, 20, 25, 30 и 40 эВ.

Пробоподготовка биологической жидкости

К образцу мочи (50 мкл) добавляли 10 мкл раствора внутреннего стандарта, содержащего синеврин (50 нг/мкл), 100 мкл ацетонитрила и 840 мл деионизованной воды. Осажденные белки центрифугировали при 3000 об./мин в течение 10 мин и 5 мкл вводили в систему ВЭЖХ–МС/МС с электрораспылительной ионизацией при атмосферном давлении в режиме регистрации положительных ионов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в моче человека

В последнее время количество клинических исследований, показавших высокую корреляцию между увеличением уровня АДМА в плазме и сердечно-сосудистыми заболеваниями значительно выросло, поэтому возникла потребность в создании быстрого и надежного аналитического метода в определении аргинина, его метилированных аналогов и цитруллина в биологических жидкостях человека. Для их определения используют методы ГХ–МС [16, 17], ГХ–МС/МС [18–20], ВЭЖХ [21–23], ВЭЖХ–МС/МС [24–27].

Для одновременного определения аргинина, метилированных аргининов и цитруллина в моче человека как биомаркеров злоупотребления эритропоэтином в спорте, мы использовали метод ВЭЖХ–МС/МС, ранее описанный в литературе [27]. Метод полностью валидирован; оценены такие параметры, как селективность, специфичность, эффект матрицы, степень извлечения, предел обнаружения, точность и воспроизводимость. Так как концентрация определяемых соединений в моче человека высокая (>0.1 мкг/мл), то мы использовали в качестве пробоподготовки метод разбавления (в 20 раз). Такие условия сводят неблагоприятный эффект матрицы к минимуму, и в нашем случае для всех соединений составил не более 8%. Предел обнаружения (сигнал к шуму > 3) для аргинина – 20 нг/мл, для АДМА и СДМА – 5 нг/мл, и для цитруллина –

Таблица 1. Применимость ВЭЖХ–МС/МС-метода для определения АДМА, СДМА, аргинина, цитруллина в моче человека и степень извлечения ($n = 5$)

c , мкг/мл ($n = 5$)	$c_{\text{изм}}$, мкг/мл	$c_{\text{расч}}$, мкг/мл	μ , % (КВ, %)
АДМА			
0	23.5 ± 0.5	–	–
10.0	33.1 ± 0.7	9.6	93.2 ± 14 (15.0)
30.0	54.7 ± 1.6	31.2	96.8 ± 8 (8.3)
100.0	127.1 ± 2.5	103.6	104.0 ± 5.4 (5.2)
200.0	224.1 ± 6.4	200.6	99.8 ± 2.2 (2.2)
СДМА			
0	24.2 ± 0.2	–	–
10.0	34.4 ± 0.9	10.2	96.7 ± 10 (10.3)
30.0	54.0 ± 1.2	29.8	102.0 ± 7 (6.9)
100.0	123.9 ± 2.7	99.7	98.7 ± 3.2 (3.2)
200.00	231.4 ± 7.2	207.2	99.9 ± 1.8 (1.8)
Аргинин			
0	7.1 ± 0.05	–	–
2.0	8.8 ± 0.08	1.7	97.7 ± 14 (14.3)
8.0	14.7 ± 0.2	7.6	100.8 ± 8 (7.9)
20.0	26.6 ± 0.3	19.5	102.2 ± 5.4 (5.3)
60.0	65.5 ± 1.4	58.4	99.6 ± 2.2 (2.2)
Цитруллин			
0	8.2 ± 0.08	–	–
2.0	10.3 ± 0.1	2.1	92.3 ± 9 (9.8)
8.0	22.5 ± 0.3	7.8	99.6 ± 8 (8.0)
20.0	29.4 ± 0.3	21.2	100.4 ± 4.0 (4.0)
60.0	68.9 ± 1.2	60.7	101.2 ± 1.5 (1.5)

Обозначения: c – добавленная концентрация, $c_{\text{изм}}$ – измеренная концентрация, $c_{\text{расч}}$ – рассчитанная концентрация, μ – извлечение из матрицы, КВ – коэффициент вариации.

25 нг/мл. Результаты оценки правильности, прецизионности метода и степени извлечения из матрицы определяемых соединений представлены в табл. 1.

На рис. 2 представлена типичная хромато-масс-хроматограмма АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина, полученная после пробоподготовки мочи здорового человека. Для пары АДМА, СДМА нами не

проведено полное хроматографическое разделение, так как МС/МС спектры для этих соединений содержат уникальные дочерние ионы с $m/z = 46$ и $m/z = 172$ соответственно (рис. 3).

Фрагментация аргинина и его метилированных производных

Аргинин и его метилированные производные проанализированы в режиме ВЭЖХ–МС/МС-анализа. Масс-спектры, полученные в режиме тандемной масс-спектрометрии при энергии соударения, позволяющей получить наиболее информативные масс-спектры изучаемых соединений, представлены на рис. 3. Фрагментация протонированной молекулы аргинина $m/z = 175$ $[M + H]^+$ в режиме регистрации положительных ионов приводит к образованию дочерних ионов с m/z : 60, 70, 98, 116, 130, 158. Фрагментация протонированной молекулы АДМА $m/z = 203$ $[M + H]^+$ приводит к образованию дочерних ионов с m/z : 46, 70, 88, 116, 133, 158. Фрагментация протонированной молекулы СДМА $m/z = 203$ $[M + H]^+$ приводит к образованию дочерних ионов с m/z : 70, 88, 116, 126, 133, 158, 172.

Для аргинина и его метилированных производных характерно образование сходных фрагментных ионов с $m/z = 70$, 116 и 158, присутствующих во всех МС/МС-спектрах. Для аргинина наиболее интенсивно происходит образование пика с $m/z = 70$, которое обусловлено образованием дигидропирролидинового иона как продукта циклизации. Образование данного дочернего иона характерно и для метилированных производных аргинина (рис. 4). Дочерний ион с $m/z = 70$ был получен в результате потери группы COOH от иона с $m/z = 116$, который мы приписали образованию карбоксипирролидинового кольца.

Образование дочернего ион с $m/z = 133$, полученного в результате разрыва связи C-N по пути (а) характерно только для АДМА и СДМА. Изучение реакции диссоциации разрыва связи C-N по пути (а), индуцированные соударениями показало, что для аргинина данный путь фрагментации не происходит. Для СДМА данный разрыв связи протекает значительно легче, чем для АДМА. На рис. 5 представлена зависимость интенсивности иона $m/z = 133$ от энергии соударения для АДМА и СДМА. Таким образом введение метильных групп способствует протеканию процесса фрагментации по пути (а), а симметричное расположение метильных групп в 30–40 раз увеличивает интенсивность данного перехода.

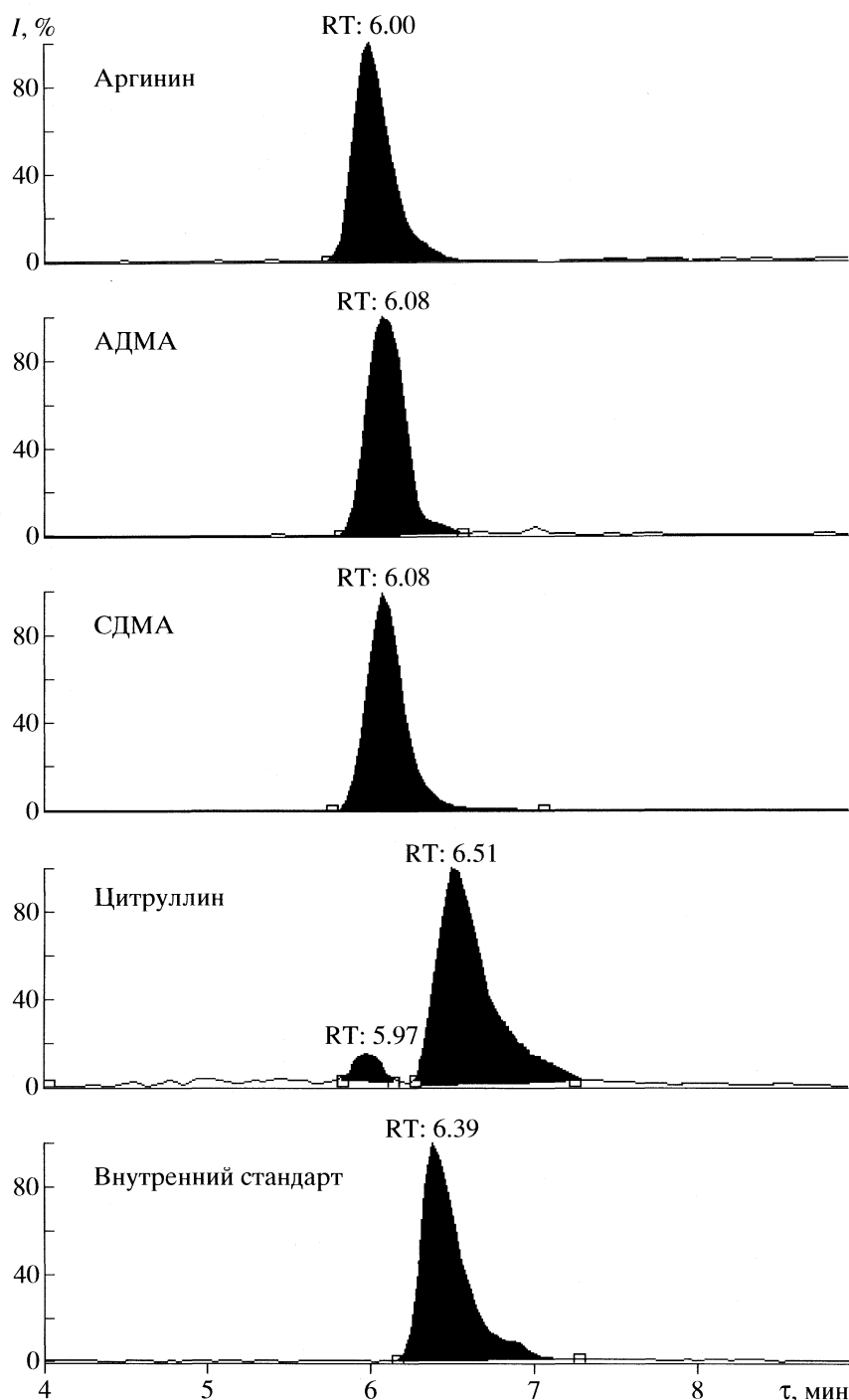


Рис. 2. Типичная хромото-масс-хроматограмма биомаркеров ЕРО, полученная после пробоподготовки мочи здорового человека. Масс-спектрометрические условия см. текст.

Разрыв связи C–N по пути (b) характерен как для аргинина, так и для его метилированных производных. В случае аргинина в результате потери иона аммония образуется дочерний ион с $m/z = 158$. Для АДМА также регистрируется фрагмент с $m/z = 158$, но одновременно в МС/МС-спектре мы наблюдаем ион с $m/z = 46$, обусловленный по-

терей иона диметиламмония. Как видно на рис. 4, дочерний ион с $m/z = 158$ также может образовываться в результате потери COOH -группы молекулы АДМА (путь d). В случае СДМА при данном разрыве связи по пути (b) в МС/МС-спектре наблюдается образование дочернего иона с $m/z = 172$. Дочерние ионы с $m/z = 60$ (аргинин) и $m/z = 88$

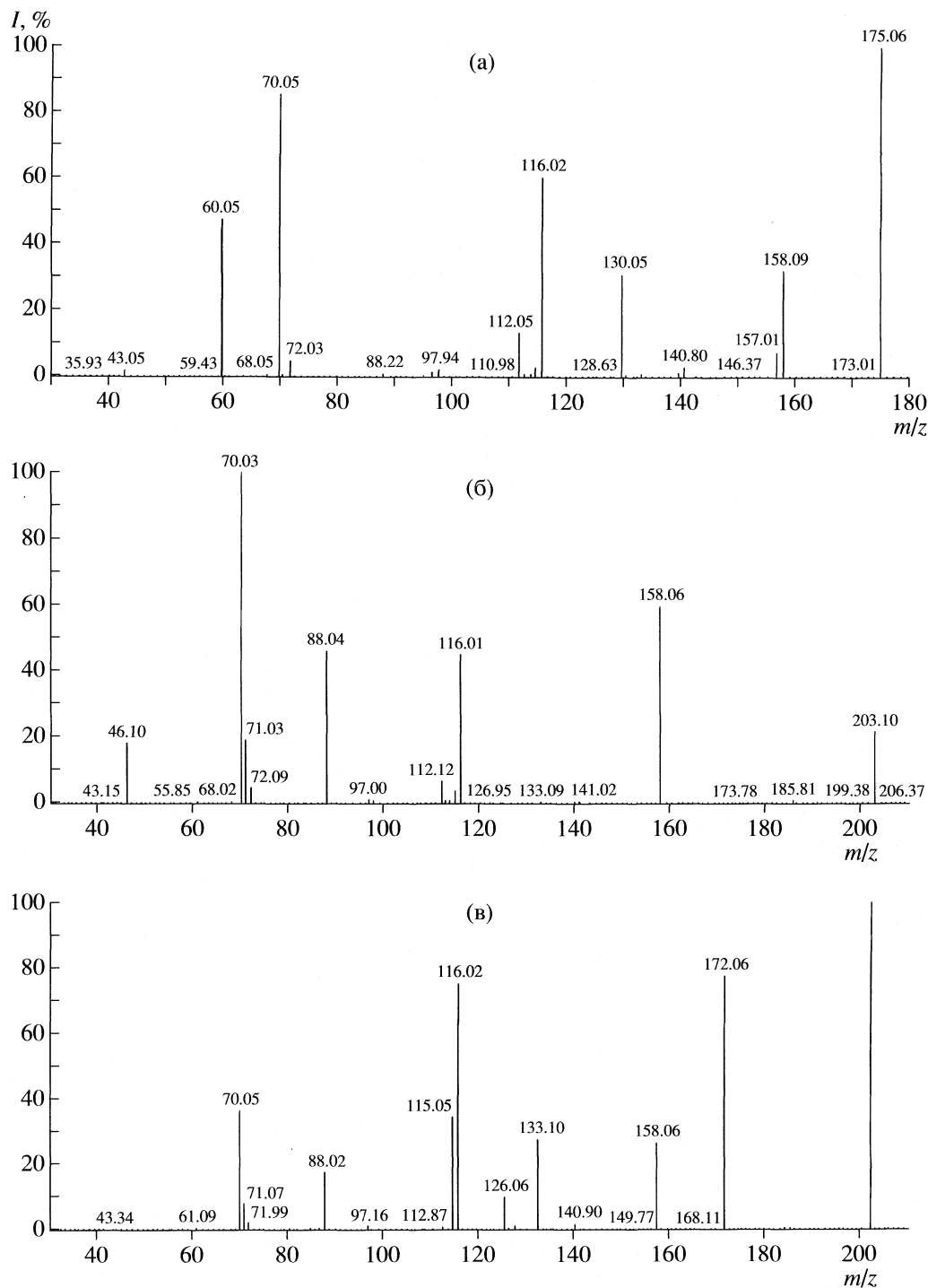


Рис. 3. МС/МС-спектры: а – аргинина ($CE = -15$ эВ), б – АДМА ($CE = -20$ эВ) и в – СДМА ($CE = -15$ эВ).

(АДМА, СДМА) получены в результате фрагментации C–N-связи по пути (с).

Положительный заряд на фрагменте 1d (рис. 4) может быть локализован на одном из трех атомов азота. Мы предполагаем, что дочерние ионы $m/z = 126$ (СДМА) и $m/z = 98$ (аргинин) образованы в результате циклизации данного фрагмента. На

рис. 6 представлены диаграммы зависимости интенсивностей $m/z = 126$ (а) и $m/z = 98$ (б) от энергии соударения. Изучение реакции диссоциации образования фрагментных ионов с этими массами, индуцированные соударениями, показало, что для АДМА нехарактерно образование данного фрагмента, возможно из-за стерического затруднения:

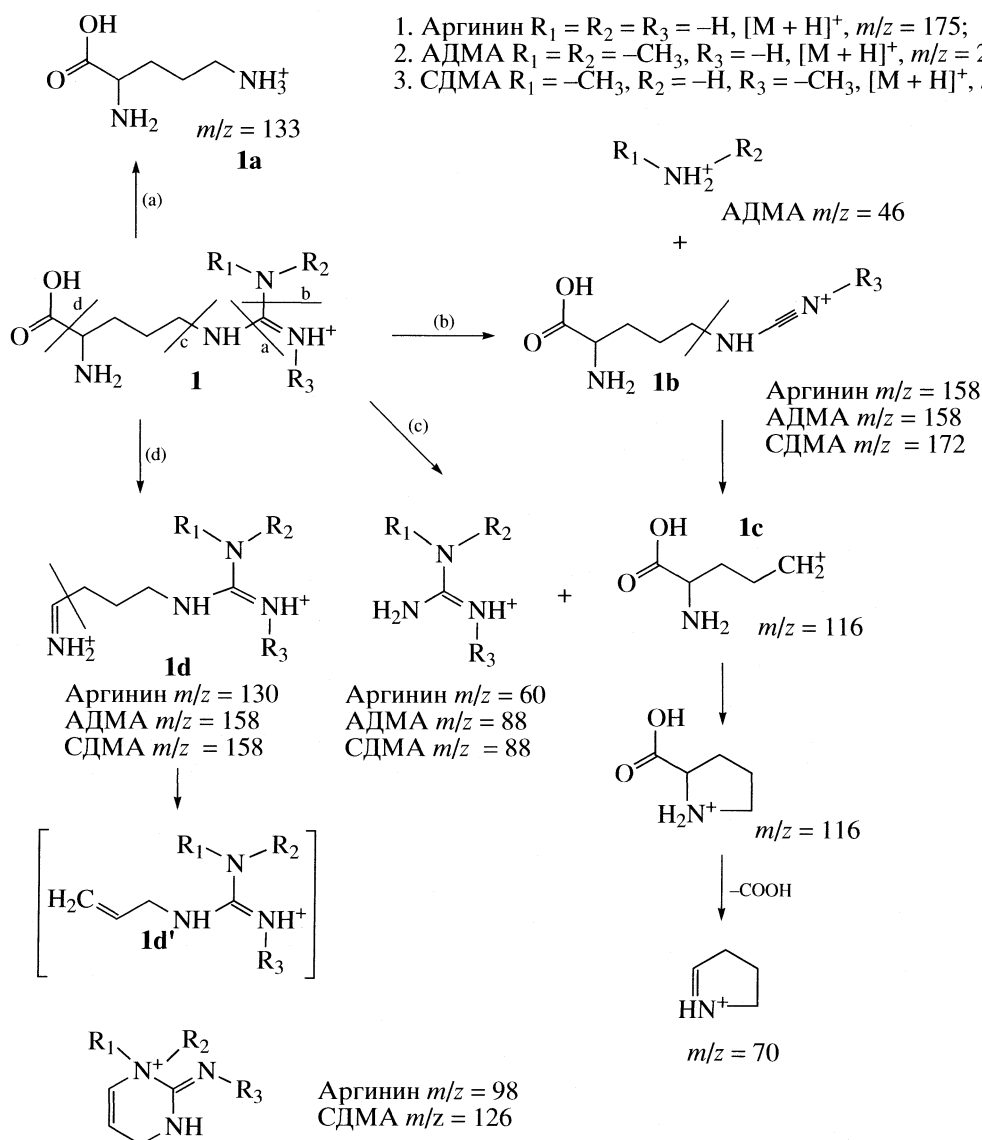
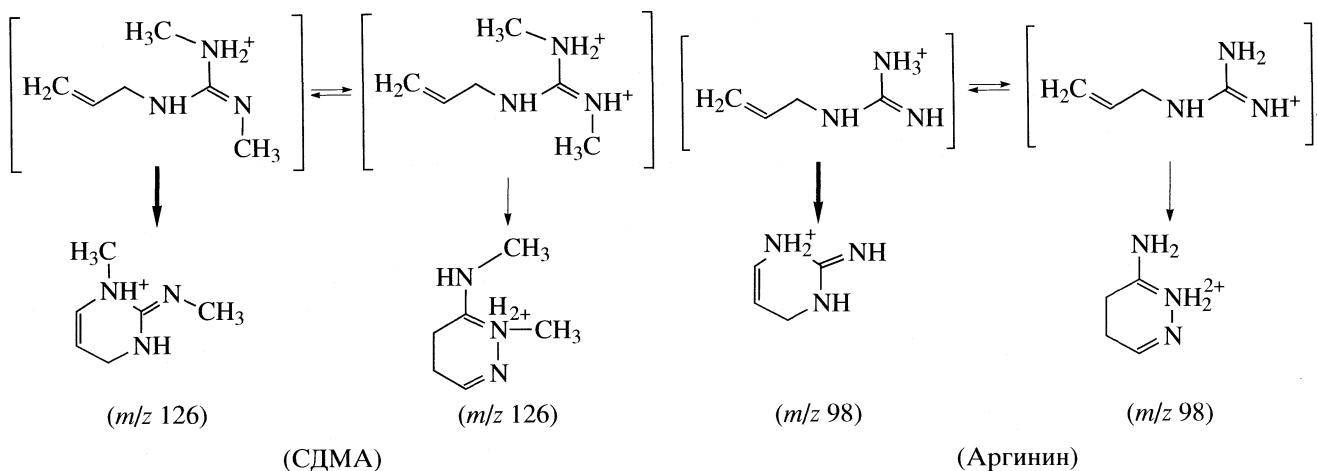


Рис. 4. Предполагаемая фрагментация аргинина и его метилированных производных.

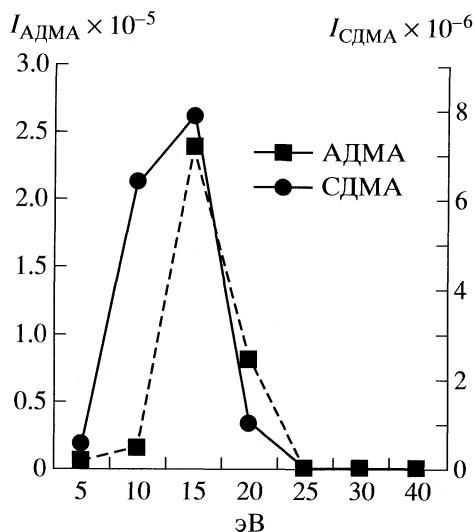


Рис. 5. Зависимость интенсивности иона $m/z = 133$ от энергии соударения для АДМА и СДМА. Аргинин не образует ион $m/z = 133$.

Образование дочерних ионов с $m/z = 130$ (аргинин) и $m/z = 58$ (СДМА, АДМА) обусловлено потерей группы COOH по пути (d).

Уровень АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина до и после приема ЕРО

Для того, чтобы оценить степень физиологической реакции организма человека на введение экзогенного эритропоэтина по таким биохимическим биомаркерам, как АДМА, СДМА, аргинин и цитруллин, нами в первую очередь были выведены референсные значения для здоровых людей. Для этого в течение трех дней собирали образцы мочи

у 15 добровольцев (контрольная группа) в разные промежутки времени: 06.00–10.00, 10.00–14.00, 14.00–18.00, 18.00–22.00 и 22.00–06.00 ч. Полученные результаты показали, что АДМА, СДМА, аргинин и цитруллин подчиняются суточному ритму (табл. 2). Максимальный уровень АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в моче человека наблюдался в период с 6.00 до 10.00 утра. Коэффициент вариации у одного индивидуума и между разными индивидуумами не превышал 20%. Референсный диапазон концентраций в контрольной группе составил 10.0–40.0 мкг/мл для АДМА и СДМА, и 0.5–10.0 мкг/мл для аргинина и цитруллина.

Для проверки гипотезы о влиянии ЕРО на систему АДМА–ДДАГ–НО-синтазы, изменения в которой могут быть косвенными биохимическими маркерами приема спортсменами запрещенного препарата ЕРО, нами на примере двух добровольцев (№ 1 – мужчина, 23 года, не занимающийся спортом; № 2 – мужчина, 37 лет, марафонец) изучены концентрации АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в моче человека. Образцы мочи до приема ЕРО собирали в течение трех дней в разный период времени. Затем двум добровольцам была произведена разовая внутривенная инъекция экзогенного эритропоэтина в дозировке 2000 МЕ. Образцы мочи после приема ЕРО собирали в течение десяти дней в разный период времени.

Средняя концентрация АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в контрольной партии № 1 (до приема ЕРО) составила 14.8 ± 6.2 мкг/мл, 14.2 ± 5.8 мкг/мл, 4.8 ± 1.9 мкг/мл и 4.1 ± 1.7 мкг/мл соответственно. По сравнению с этими референсными значениями, уровень концентраций АДМА,

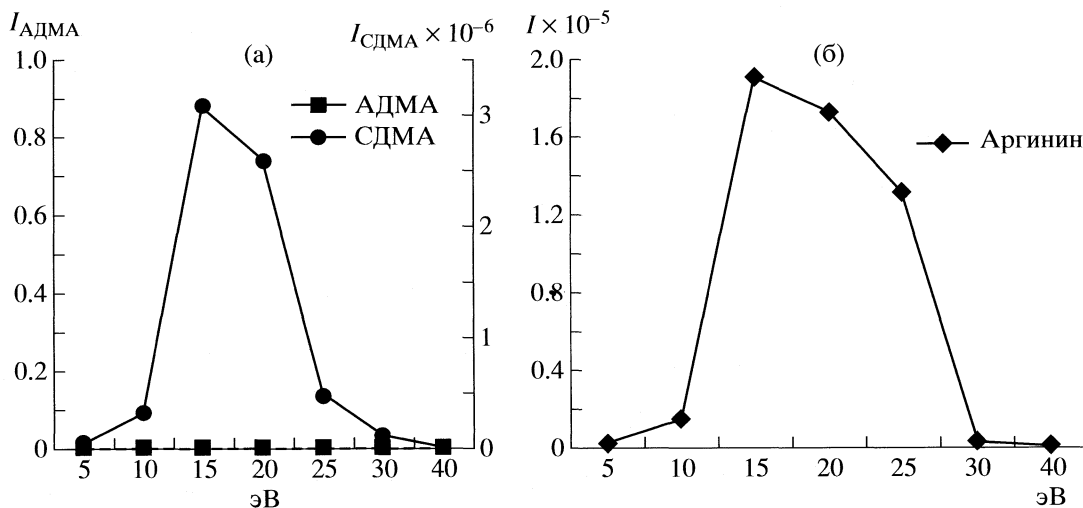


Рис. 6. Зависимость интенсивности иона $m/z = 126$ от энергии соударения для АДМА и СДМА, и иона $m/z = 98$ для аргинина.

Таблица 2. Циркадный ритм АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина, изученный на популяции здоровых людей ($n = 15$)

Время	АДМА, мкг/мл (КВ, %)	СДМА, мкг/мл (КВ, %)	Аргинин, мкг/мл (КВ, %)	Цитруллин, мкг/мл (КВ, %)
06.00–10.00	35.6 ± 3.1 (9)	34.2 ± 3.5 (10)	8.8 ± 1.2 (15)	8.1 ± 1.3 (16)
10.00–14.00	19.4 ± 2.6 (13)	20.1 ± 2.8 (14)	4.9 ± 0.8 (16)	4.4 ± 0.7 (16)
14.00–18.00	17.1 ± 2.2 (13)	14.2 ± 1.8 (13)	3.2 ± 0.7 (22)	4.1 ± 0.7 (17)
18.00–22.00	15.7 ± 1.9 (12)	12.0 ± 1.5 (13)	2.9 ± 0.5 (17)	3.4 ± 0.6 (18)
22.00–06.00	25.4 ± 3.4 (13)	24.6 ± 2.6 (11)	6.5 ± 0.9 (14)	5.9 ± 1.1 (19)

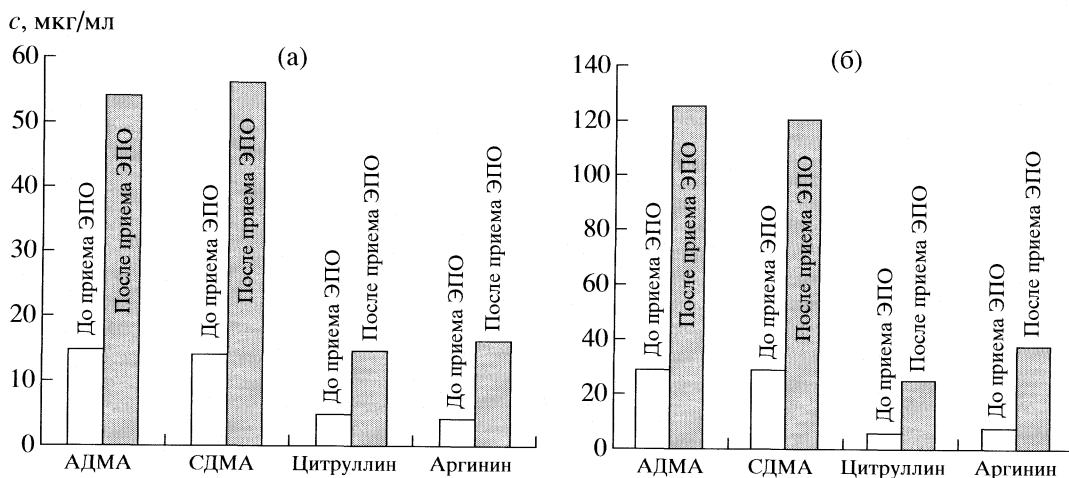
Таблица 3. Средняя концентрация АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в моче человека до (I) и после (II) приема эритропоэтина

Образец	Условия	АДМА, мкг/мл (КВ, %)	СДМА, мкг/мл (КВ, %)	Аргинин, мкг/мл (КВ, %)	Цитруллин, мкг/мл (КВ, %)
№ 1	I ($n = 18$)	14.8 ± 6.2 (42)	14.2 ± 5.8 (41)	4.8 ± 1.9 (40)	4.1 ± 1.7 (41)
	II ($n = 65$)	54.1 ± 15.1 (28)	56.1 ± 14.7 (26)	14.6 ± 3.2 (22)	16.1 ± 4.4 (27)
№ 2	I ($n = 24$)	28.7 ± 9.6 (33)	28.5 ± 10.5 (37)	5.6 ± 1.8 (32)	7.3 ± 2.3 (32)
	II ($n = 72$)	125.4 ± 23.8 (19)	120.1 ± 20.4 (17)	24.8 ± 6.3 (25)	37.2 ± 9.2 (25)

СДМА, аргинина и цитруллина был достоверно повышен в 3.0–4.0 раза после однократного внутривенного введения ЕРО (табл. 3, рис. 7а). Сходные результаты получены при сравнении средних значений АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина до и после приема ЕРО добровольцем, занимающимся аэробным видом спорта (№ 2). Средняя концентрация АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в контрольной партии № 2 (до приема ЕРО) составила 28.7 ± 9.6 мкг/мл, 28.5 ± 10.5 мкг/мл, 5.6 ± 1.8 мкг/мл и 7.3 ± 2.3 мкг/мл соответственно. По сравнению с этими референсными значениями, уровень концентраций АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина достоверно повышен в 4.0–5.0 раз

после однократного внутривенного введения ЕРО (табл. 3, рис. 7б).

Таким образом, полученные результаты подтвердили, что быстрый ВЭЖХ–МС/МС-метод определения АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в моче человека может быть использован в допинговом контроле в качестве скринингового метода определения злоупотребления ЕРО атлетами. Результаты показали, что уровень АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в моче человека после однократной внутривенной инъекции ЕРО достоверно повышается в 3–5 раз. Одновременное повышение уровня аргинина, метиларгининов и цитруллина могут служить косвенным маркером

**Рис. 7.** Средняя концентрация АДМА, СДМА, аргинина и цитруллина в моче человека до и после приема эритропоэтина у мужчины, не занимающегося спортом, 23 года (а); мужчины, марафонца, 35 лет (б).

злоупотребления эритропоезином спортсменами. Данный метод рекомендуется использовать в качестве быстрого скринингового анализа для того, чтобы отбросить пробы заведомо не содержащие ЕРО, уменьшив объем работы и стоимость одной пробы, так как прямой метод определения ЕРО очень длительный, сложный и дорогостоящий.

Также в данной работе продемонстрирована возможность изучения влияния положения метильных групп при сравнительном анализе процессов фрагментации аргинина и его метилированных аналогов (АДМА и СДМА).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The 2008 Prohibited List of WADA. Доступен на сайте: http://www.wada-ama.org/rtecontent/document/2008_List_En.pdf
2. Lasne F., Martin L., Crepin N., Ceaurriz J. // *Anal. Biochem.* 2002. V. 311. № 2. P. 119.
3. Catlin D.H., Breidbach A., Elliott S., Glaspy J. // *Clin. Chem.* 2002. V. 48. № 11. P. 2057.
4. Parisotto R., Wu M., Ashenden M.J. et al. // *Haematologica*. 2001. V. 86. № 2. P. 128.
5. Wians F.H.Jr., Urban J.E., Kroft S.H., Keffer J.H. // *Clin. Chim. Acta*. 2001. V. 303. № 1–2. P. 75.
6. Vallance P., Leone A., Calver A. et al. // *Lancet*. 1992. V. 339. № 8793. P. 572.
7. Perticone F., Sciacqua A., Maio R. et al. // *J. Am. Coll. Cardiol.* 2005. V. 46. № 3. P. 518.
8. Cooke J.P. // *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* 2000. V. 20. № 9. P. 2032–2037.
9. Valkonen V.P., Paiva H., Salonen J.T. et al. // *Lancet*. 2001. V. 358. P. 2127.
10. Zoccali C., Bode-Boger S., Mallamaci F. et al. // *Lancet*. 2001. V. 358. P. 2113.
11. Lu T.M., Ding Y.A., Lin S.J. et al. // *Eur. Heart J.* 2003. V. 24. № 21. P. 1912.
12. Schnabel R., Blankenberg S., Lubos E. et al. // *Circ. Res.* 2005. V. 97. № 5. P. 53.
13. Vaziri N.D., Zhou X.J., Smith J. et al. // *Am. J. Physiol.* 1995. V. 269. P. 838.
14. Wang X.Q., Vaziri N.D. // *Hypertension*. 1999. V. 33. № 3. P. 894.
15. Scalera F., Kielstein J.T., Martens-Lobenhoffer J. et al. // *J. Am. Soc. Nephrol.* 2005. V. 16. № 4. P. 892.
16. Chobanyan K., Thum T., Suchy M.T. et al. // *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life. Sci.* 2007. V. 858. № 1–2. P. 32.
17. Tsikas D., Thum T., Becker T. et al. // *Ibid.* 2007. V. 851. № 1–2. P. 229.
18. Chobanyan K., Mitschke A., Gutzki F.M. et al. // *Ibid.* 2007. V. 851. № 1–2. P. 240.
19. Meinitzer A., Puchinger M., Winklhofer-Roob B.M. et al. // *Clin. Chim. Acta*. 2007. V. 384. № 1–2. P. 141.
20. Beckmann B., Gutzki F.M., Tsikas D. // *Anal. Biochem.* 2008. V. 372. № 2. P. 264.
21. Teerlink T. // *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life. Sci.* 2007. V. 851. № 1–2. P. 21.
22. Schulze F., Schwedhelm E., Maas R., Boger R.H. // *Ibid.* 2006. V. 831. № 1–2. P. 333.
23. Nonaka S., Tsunoda M., Imai K., Funatsu T. // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1066. № 1–2. P. 41.
24. Bishop M.J., Crow B., Norton D. et al. // *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life. Sci.* 2007. V. 859. № 2. P. 164.
25. Schwedhelm E., Maas R., Tan-Andresen J. et al. // *Ibid.* 2007. V. 851. № 1–2. P. 211.
26. Martens-Lobenhoffer J., Bode-Boger S.M. // *Ibid.* 2007. V. 851. № 1–2. P. 30.
27. Martens-Lobenhoffer J., Bode-Boger S.M. // *Clin. Chem.* 2006. V. 52. № 3. P. 488.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА
“ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ”**

УДК 543.51.061

**СОЧЕТАНИЕ МЕТОДОВ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО
РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТОВ И ГЛЮКУРОНИДОВ
ЭНДОГЕННЫХ СТЕРОИДОВ В БИОЖИДКОСТЯХ**

© 2009 г. Е. Н. Семенистая, Э. Д. Вирюс, Г. М. Родченков

ФГУП “Антидопинговый Центр” Федерального агентства по физической культуре и спорту, Москва
E-mail: semenistaya@dopingcontrol.ru

Изучены возможности метода высокоэффективной жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии высокого разрешения с твердофазной микроэкстракцией на картридже MEPS для селективного определения глюкуронидов и сульфатов тестостерона и эпитестостерона в моче. Чтобы учесть влияние биологической матрицы на спектры конъюгированных стероидов в качестве стандартных предложено использовать спектры конъюгатов в моче после гидролиза. Условия фрагментации в источнике ионизации были оптимизированы для каждого аналита в отдельности. Метод использован для анализа реальных образцов с различным соотношением тестостерон/эпитестостерон. Зафиксировано изменение содержания соответствующих конъюгатов, а также качественное изменение в стероидном профиле эндогенных соединений.

Определение анаболических стероидов – приоритетное направление в антидопинговом контроле. Доступность допинговых средств и создание все новых препаратов требует разработки селективных методов определения и скрининга природных и дизайнерских стероидов. Основным методом анализа в этой области остается ГХ/МС с предварительным ферментативным гидролизом и дериватизацией для получения летучих производных. В последние годы все большее значение в допинг-контроле приобретает метод ВЭЖХ–МС(МС) [1]. Использование данного метода не требует стадии дериватизации, позволяет определять термолабильные и плохо дериватизирующиеся анаболические стероиды. Одна из актуальных задач, которую позволяет решить данный метод – это определение эндогенных стероидов и их синтетических аналогов в виде конъюгатов – глюкуронидов и сульфатов – образующихся на второй фазе метаболизма. Определение стероидов в нативном виде позволяет получить полную информацию о стероидном профиле спортсмена [2], метаболизме природных и синтетических стероидов [3, 4]. Определение конъюгатов тестостерона (Т) и его природного энантиомера эпитестостерона (Е) особенно важно, так как повышенное соотношение данных эндогенных стероидов ($T/E > 4$) является следствием употребления анаболических препаратов. В большинстве работ по определению малых концентраций конъюгированных Т и Е применялась тандемная масс-спектрометрия. Фрагментация в ионной ловушке повышает чувствительность и надежность определения и позволяет получить не менее трех характе-

ристичных ионов, как требуется в соответствии с критериями идентификации ВАДА [5]. Однако значительный разброс концентраций конъюгатов: от 0 до 400 нмоль/л для сульфатов, 5–1500 нмоль/л – для глюкуронидов – и сильное влияние матрицы требуют оптимизации условий фрагментации каждого соединения и, как следствие, полного хроматографического разделения их пиков, поскольку избирательность линейной ионной ловушки ограничивает информативность анализа. С разработкой и созданием орбитальной ловушки [6] появилась альтернатива тандемной масс-спектрометрии – ВЭЖХ/МС высокого разрешения (ВЭЖХ/МСВР). Метод обладает широким линейным диапазоном и высоким разрешением (60000–100000) как в области высоких (~2000 а.е.м.), так и относительно низких (~400 а.е.м.) масс, что делает его привлекательным для решения задач протеомики [7] и изучения метаболизма лекарственных средств [8].

В настоящее время интенсивно развивается другая область применения ВЭЖХ/МСВР – определение ультрамалых количеств веществ в сложной матрице. В работе [9] благодаря высокой точности определения масс (до 2 ppm) был достигнут предел обнаружения анаболических стероидов на уровне от 300 фемтограмм до 1.2 пикограмм при полном сканировании и разрешении 60000 в реальных образцах. В результате ультрамалые количества другого анаболического стероида – оксандролон (17α -метил-2-окса-5 α -андростан-3-он-17 β -ол) – удалось определить через две недели после окончания приема препарата [10]. Показана возможность использования ВЭЖХ/МСВР в режиме полного сканирования для процедуры скрининга

анаболических стероидов [11]. Цель настоящей работы – изучение возможности применения метода ВЭЖХ/МСВР с орбитальной ловушкой для селективного определения конъюгатов эндогенных стероидов в биологических жидкостях с использованием режима сканирования по полному ионному току. Для экстракции и концентрирования аналитов из биожидкостей, а также повышения экспрессности пробоподготовки и анализа впервые использовалась твердофазная микроэкстракция (МТФЭ) на шприце со сменным картриджем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители и реагенты

Образцы сравнения: 16,16,17-тридейтертестостерон в виде сульфата (d_3 ТС) и глюкуронида (d_3 ТГ), сульфат (ЕС) и глюкуронид Еестостерона (ЕГ) и глюкуронид тестостерона (ТГ) – получены от NARL Reference materials, Австралия. Ацетат аммония 98%-ной чистоты, “ледяная” уксусная кислота марки “х.ч.” представлены Acros Technology, США. Для приготовления элюентов и рабочих растворов соединений использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм/см из деионизатора Direct Q, Millipore и метанол марки “для жидкостной хроматографии” (Merck, Германия). Ферментативный гидролиз проводили с помощью β -глюкуронидазы, полученной из *E. coli* (Roche, Германия) и диэтилового эфира (“ч.д.а.” Медхимпром, Россия).

Оборудование

Жидкостная хроматография

Анализ проводили на жидкостном хроматографе модели Surveyor (Thermo Finnigan) с насосом Surveyor MS Pump Plus, автосамплером и встроенным дегазатором. Использовали колонки Phenomenex Onyx Monolithic C18 (100 × 3 мм) и Restek Ultra C18 (100 × 2.1 мм, 5 мк) с предколонкой Reprosil-PurODS-3 (4 × 10 мм, 5 мк). Элюирование проводили в режиме ступенчатого градиента: 0–13 мин 50% В; 13–15 мин градиент от 50 до 95% В; 15–20 мин 95% В; 20–22 мин градиент от 95 до 50% В; 22–27 мин 50% В. А – деионизованная вода, содержащая 7.0 мМ ацетата аммония и 0.11% (об.) уксусной кислоты (pH 4.2), В – метанол, содержащий 7.0 мМ ацетата аммония и 0.11% (об.) уксусной кислоты (pH 4.2). Скорость подвижной фазы 300 мкл/мин, объем пробы 10 мкл.

Масс-спектрометрия

Гибридный масс-спектрометр фирмы Thermo Finnigan модели Orbitrap, включающий линейную ионную ловушку и орбитальную ловушку высокого разрешения, и оснащенный внешним источ-

ником ионизации типа “электроспрей”. В качестве распыляющего и вспомогательного газа использовался азот от генератора азота модели NM30LA, Peak Scientific, США. В качестве газа-мишени в режиме ионной ловушки использовали гелий чистоты 99.999%. Масс-спектрометрические условия приведены ниже: напряжение для распыления – 5 кВ, напряжение на фокусирующем капилляре – 32 В, температура фокусирующего капилляра – 350°C, скорость потока распыляющего газа (N_2) – 0.750 л/мин, скорость потока вспомогательного газа (N_2) – 0.095 л/мин, скорость сканирования – 1 скан/с, время изоляции – 100 мс, точность определения масс – 0.5×10^{-3} Да, разрешение – 30000 (на половине высоты), диапазон сканирования – 100–500 а.е.м., q -фактор – 0.25, напряжение в источнике – 10, 20, 30, 40, 50 В.

Подготовка образцов к анализу

Гидролиз мочи

Образцы мочи получены от здоровых добровольцев, не принимавших каких-либо стероидных и гормональных препаратов. К 5 мл исследуемой мочи добавляли 1 мл фосфатного буфера (pH 7.0) и 30 мл β -глюкуронидазы. Ферментативный гидролиз проводили при температуре 57°C в течение 1 ч. К гидролизату добавляли 50 мкл внутреннего стандарта, 100 мг смеси карбоната калия и дикарбоната натрия (2 : 1, pH 9.6), 5 мл диэтилового эфира, 1 г сульфата натрия и встряхивали на вортексе 2 мин. Эфирную часть отбирали после центрифугирования, неорганическую часть использовали в качестве очищенной от стероидов матрицы при изучении фрагментации определяемых веществ.

Твердофазная микроэкстракция

Для экстракции использовался картридж (SGE Analytical Science, MEPS Needles) объемом 8 мкл с силикагелем, модифицированный C18-радикалами (4 мг, размер частиц 45 мкм, размер пор 60 Å). Картридж MEPS представляет собой сменную иглу аналитического шприца с сорбентом, помещенным в основание. Шприц используется для пропускания через картридж пробы, промывочной жидкости, элюента. Картридж крепился в шприце (SGE Analytical Science, MEPS Syringe) объемом 250 мкл.

При разработке экстракции использована процедура, предложенная в [12]. Условия микроэкстракции оптимизировали на реальной моче с добавленными дейтерированными стандартами сульфата и глюкуронида тестостерона. К 1 мл мочи добавляли 1 мл буферной смеси ацетата аммония и уксусной кислоты (0.1 М, pH 4.5, буфер I), растворы стандартов в метаноле (конечная концентрация 0.6 нг/мкг) перемешивали на вортексе

се в течение 2 мин. Картридж последовательно кондиционировали: метанолом (50 мкл), водой (50 мкл) и буферной смесью ацетата аммония – уксусной кислоты (15 мМ, pH 4.5, 50 мкл, буфер II). Образец мочи объемом 4 × 50 мкл медленно (по каплям) пропускали через картридж. Картридж промывали от слабоудерживаемых компонентов буфером II (50 мкл) и водой (50 мкл), конъюгаты элюировали 2 × 50 мкл метанола. Метанол выпаривали, остаток перерастворяли в 25 мкл подвижной фазы и анализировали. Объем анализируемой пробы составлял 10 мкл. Для регенерации сорбента картридж промывали 4 × 50 мкл метанола, 2 × 50 мкл воды после каждой пробы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Твердофазная микроэкстракция на картридже MEPS

Чувствительность и воспроизводимость всей процедуры анализа в такой сложной биологической матрице как моча во многом определяется пробоподготовкой. Традиционно для экстракции и концентрирования определяемых стероидов в биожидкостях используют твердофазную или жидкостно-жидкостную экстракцию [13]. Однако недостатками данных подходов являются трудоемкость, длительность экстракции и регенерации сорбента. Попыткой решить эти проблемы стала твердофазная микроэкстракция – мТФЭ [14]. Микроэкстракция на капилляре с нанесенной жидкой фазой использовалась для анализа стероидных глюкуронидов [15]. Альтернативный вариант микроэкстракции – картриджи MEPS, где сорбент помещен в основании сменной иглы аналитического шприца. Шприц используется для пропускания через картридж пробы, промывочной жидкости, элюента и ввода пробы в хроматограф. Таким образом, достигается экстракция и концентрирование аналитов.

Малые размеры картриджа значительно сокращают время анализа и затраты на расходные материалы, а быстрая регенерация делает возможным его многократное – до 50 циклов – использование [16]. Ранее MEPS для определения конъюгированных стероидов не применялся. Выбор оптимальных объемов промывочных жидкостей, объема пробы, состава элюента сделан после экспериментов с реальными пробами мочи с добавленными детерминированными стероидами. Выбраны условия экстракции, исключаяющие пропуск аналита через картридж (нелинейную сорбцию) при минимальной остаточной сорбции. Отработка хроматографического разделения определяемых веществ в холостых и реальных пробах мочи осуществлялась с использованием оптимальных условий экстракции.

Хроматографическое разделение

Хроматографическое разделение и условия масс-спектрометрического детектирования первоначально оптимизированы на модельной смеси пяти стандартов, растворенных в подвижной фазе, конечная концентрация 0.6 нг/мкл. Теоретически, в условиях сканирования по полному ионному току с высоким разрешением идентификация пиков соединений не требует их полного хроматографического разделения. Однако в данной работе разделение оказалось необходимым для снижения эффекта подавления ионизации, вызванного коэлюирующимися примесями биологической матрицы. В качестве ионизирующей добавки в режиме регистрации положительных ионов использовался ацетат аммония в концентрации 7 мМ. Его присутствие в элюенте заметно улучшило форму пиков и разрешение ТГ и ТС. В согласии с данными [12], основным фактором, влияющим на разделение пиков конъюгатов, был pH элюента. При концентрации уксусной кислоты 0.05% (об.) и pH 5 глюкурониды и сульфаты тестостерона ионизировались в растворе и элюировались в начале хроматограммы, а конъюгаты эпитестостерона не разделялись. Однако с повышением концентрации уксусной кислоты до 0.1% времени удерживания возросли, что позволило полностью разделить аналиты. Первый компонент, ТГ, элюировался на шестой минуте, поэтому шестиходовой кран инжектора запрограммирован на слив в течение первых 4 мин анализа. Это исключило попадание большинства полярных нелетучих примесей и солей в детектор. Дальнейшее снижение pH приводило к нецелесообразному увеличению удерживания и уширению пиков.

Эффективность разделения конъюгатов сравнивали на колонках Restec Ultra C18 и монолитной колонке Phenomenex Monolithic при скоростях потока 300–600 мкл/мин. Основным достоинством монолитных колонок является высокая скорость разделений при малом колоночном давлении. При ограничении скорости потока элюента до 600 мкл/мин из-за подавления ионизации в источнике при больших скоростях [17] эффективность колонок была либо одинаковой, либо чуть выше для насадочной. На рис. 1 представлена хроматограмма смеси пяти стандартов при оптимизированных условиях разделения.

Масс-спектрометрия

При изучении фрагментации конъюгатов тестостерона методом прямого ввода [18] показано, что характеристичные ионы можно получать в источнике ионизации за счет создания разности потенциалов между скиммером и входным конусом. В случае хромато-масс-спектрометрического определения механизм фрагментации конъ-

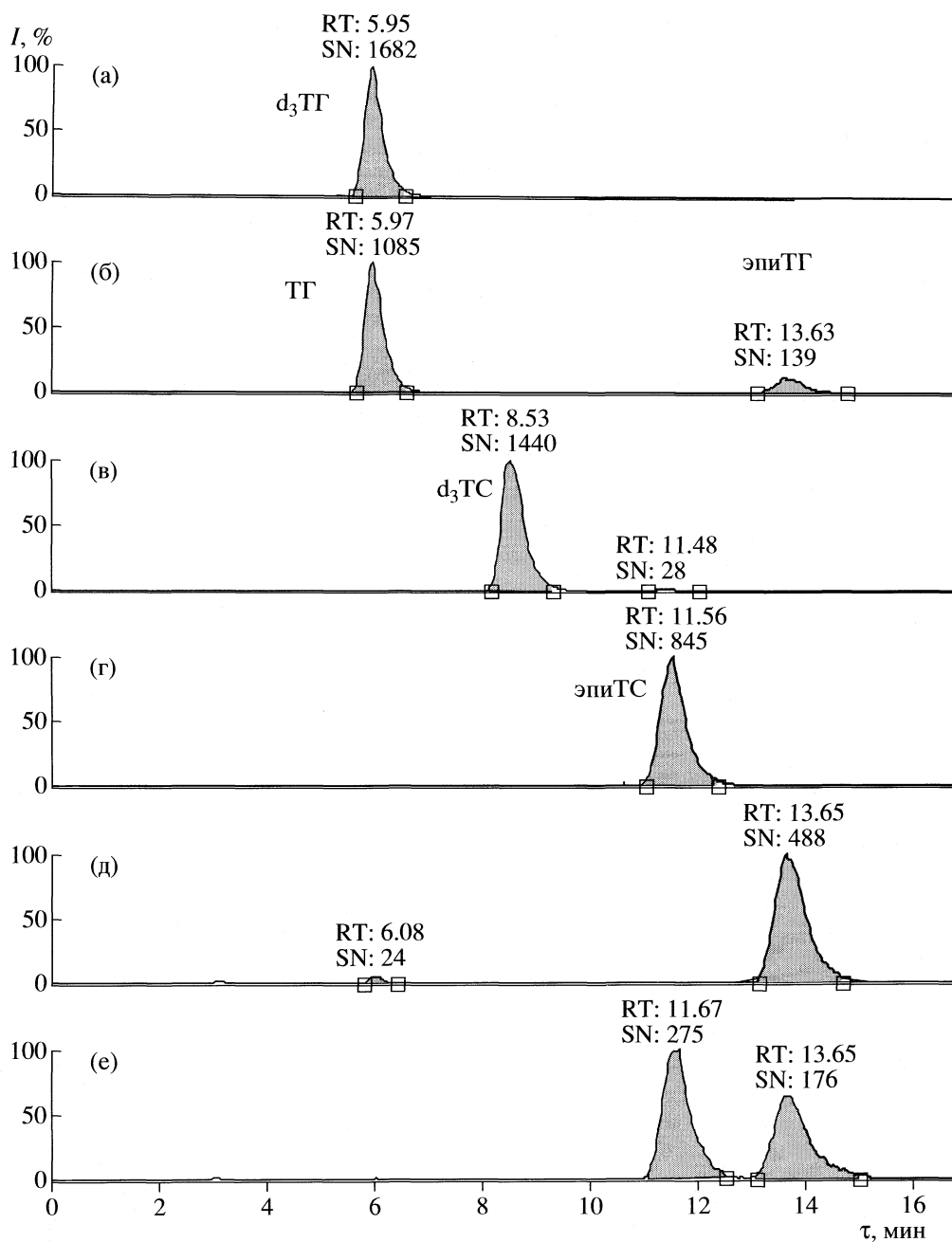


Рис. 1. Масс-хроматограммы модельной смеси образцов сравнения в подвижной фазе: $m/z = 486.2674$ (а); 465.2754 (б); 372.1921 (в); 289.2168 (г); 289.2168 (д), 271.2062 (е). Сканирование по полному ионному току в отсутствие фрагментации в ионном источнике. Колонка Restec Ultra C18 (100×2.1 мм, $5 \mu\text{м}$), скорость потока элюента 300 мкл/мин, I – относительная интенсивность.

югатов остался прежним: наиболее интенсивным был протонированный ион $[M + H]^+$, характерные ионы образовывались при диссоциации сульфо- или глюкуронидной связи с последующим отрывом одной или двух молекул воды. В табл. 1 приведены рассчитанные значения точных масс характеристичных ионов конъюгатов (точные массы были рассчитаны в программе Molecular Fragment Calculator 0.1)

Нам известно [12, 19] об образовании аддуктов конъюгированных стероидов с ионами натрия и аммония при анализе реальных проб. Однако в условиях нашего эксперимента они наблюдались лишь в спектрах глюкуронидов, где присутствовали сигналы ионов $[M + Na]^+$ с $m/z = 487.2305$. Так как интенсивность сигнала зависела от пробы, они использовались только для подтверждения. Вероятно, аддукты распадаются в фокусирующей

Таблица 1. Рассчитанные точные массы характеристичных ионов конъюгатов стероидов, Да

Ион	Глюкурониды		Сульфаты	
	Деутерированные	Недеутерированные	Деутерированные	Недеутерированные
[M + H] ⁺	468.2674	465.2454	372.1921	369.1735
[M + Na] ⁺	490.2484	487.2297	—	—
[M + H–R] ⁺	292.2353	289.2168	292.2353	289.2168
[M + H–R–H ₂ O] ⁺	274.2247	271.2062	274.2247	271.2062
[M + H–R–2H ₂ O] ⁺	256.2191	253.1956	256.2191	253.1956

Обозначения: R – сульфогруппа или остаток глюкуроновой кислоты.

Таблица 2. Характеристичные ионы определяемых соединений (*m/z*) и их относительные интенсивности (в скобках), %

τ, мин	Аналит	H, В	I	II	III
4–8	d ₃ ТГ	50	468.266 (100), 292.2349 (89.90), 274.2244 (46.38), 490.0545 (18.08), 256.2132 (12.59)	292.2348 (100.00), 256.2141 (40.34), 274.1132 (34.27)	468.2667 (100.00), 274.2245 (35.1)
	ТГ		465.2477 (100.00), 289.2160 (94.25), 271.2053 (38.89), 253.1950 (21.11), 487.2298 (15.76)	289.1690 (100.00), 465.2323 (68.57), 253.1939 (22.44), 271.2026 (21.95), 487.2274 (10.18)	465.2483 (100), 289.2162 (14.60)
8–13	d ₃ ТС	40	372.1915 (100.00)	372.1972 (100.00)	372.1915 (100.00), 274.2239 (5.84)
	ЕС		369.1727 (100.00), 271.2054 (69.93), 253.1949 (16.22), 289.2160 (5.30)	369.1725 (100.00), 271.2053 (70.51), 253.1947 (14.59), 289.2159 (3.32)	289.2162 (100.00), 369.1727 (70.83)
13–16	ЕГ	10	289.2157 (100.00), 465.2472 (68.56), 271.2052 (32.82), 487.2291 (15.83)	289.2158 (50.14), 465.2475 (31.05), 271.2053 (1521)	271.2056 (100.00), 289.2160 (2.24)

Обозначения: τ – время, H – напряжение, I и II – модельная смесь в метаноле и гидролизате соответственно, III – меченые и эндогенные соединения в реальной пробе мочи.

щем капилляре, где высокая температура необходима для разрушения сольватов исследуемых соединений.

Характеристичные ионы конъюгатов Т и Е образовывались при напряжении 0–50 В. ЕГ фрагментировал в источнике даже в отсутствии напряжения с образованием ионов [M + H–Glu]⁺ с *m/z* = 289.2165 и [M + H–Glu–H₂O]⁺ с *m/z* = 271.2059. Характеристичные ионы ТГ и d₃ТГ получены при 40–50 В. В их спектрах присутствовали ионы [M + H–Glu–2H₂O]⁺ с 253.1956 и 256.2191 соответственно. Фрагментация протонированных ионов сульфатов начиналась при 30–40 В. При анализе модельной смеси стандартов в подвижной фазе удовлетворительная фрагментация была достигнута при 30 В, причем высокое разрешение орбитальной ловушки позволило использовать для идентификации слабо фрагментировавших сульфатов изотопные ионы.

Сложная матрица – особенно в биожидкостях – значительно влияет на фрагментацию аналитов и чувствительность определения. Чтобы изучить это влияние соединения анализировали в моче, подвергнутой гидролизу и очищенной таким образом от эндогенных стероидов. Деутерирован-

ные стандарты дополнительно определяли в холодной пробе мочи без предварительной очистки. Интенсивность сигнала протонированных ионов в гидролизате и моче уменьшалась на порядок, интенсивность фрагментных ионов падала в 3–4 раза. Высокое разрешение, тем не менее, исключало интерференции со стороны коэлюирующих компонентов матрицы. Однако для идентификации в соответствии с критериями ВАДА составлена программа сбора данных, включавшая три сегмента сканирования (табл. 2) с учетом того, что матрица биопробы значительно влияет на соотношение характеристичных ионов конъюгатов. Определяемые программным обеспечением при анализе массы совпали с рассчитанными с точностью до 5 ppm (см. табл. 1), а точные значения изотопных масс позволяли однозначно идентифицировать глюкурониды и сульфаты.

Как видно из данных табл. 2, относительные интенсивности характеристичных ионов в гидролизате и реальной пробе мочи отличаются друг от друга не более чем на 5%. Таким образом, при проведении идентификации в качестве стандартных могут использоваться масс-спектры, полу-

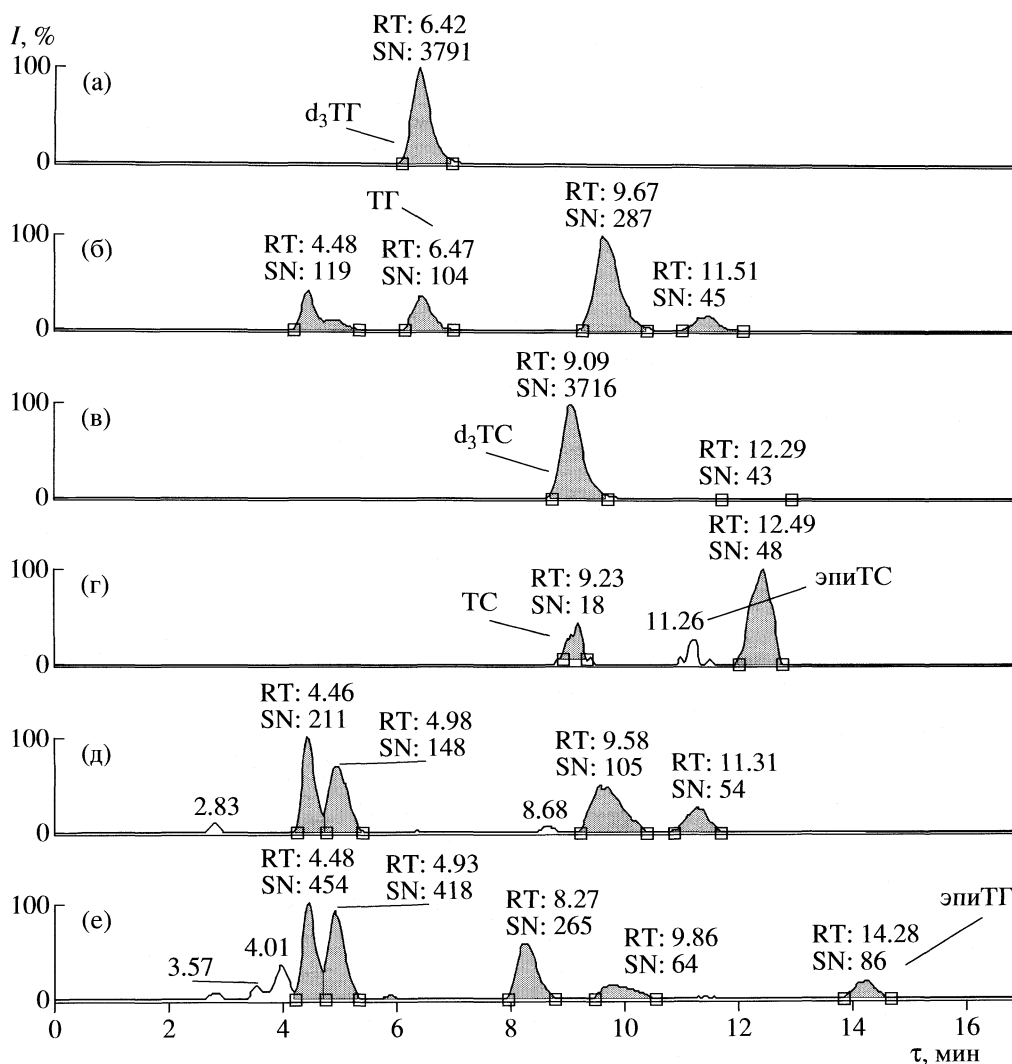


Рис. 2. Масс-хроматограммы экстракта мочи с соотношением Т/Е = 1.8. Обозначения – см. рис. 1.

ченные при анализе растворов образцов сравнения в гидролизате.

Чтобы оценить возможности метода для анализа реальных проб, проанализированы образцы мочи с различным соотношением Т/Е. Количественные данные получены методом стандартным скрининговым методом ГХ-МС [20]. Достигнутое в мТФЭ концентрирование позволило определить конъюгаты в реальной пробе в количествах <0.6 нг/мкг (по сравнению со смесью образцов сравнения в подвижной фазе). В образце с нормальным Т/Е = 1.8 обнаружены соединения, в спектрах которых присутствуют фрагментные ионы характерные для ТГ и ЕГ (времена удерживания 4.48 и 9.67 мин, см. рис. 2б). Совпадение точных масс фрагментов позволяет предположить, что это глюкурониды эндогенных стероидов с аналогичной структурой, например, дегидроэпандростерон (3β -гидроксиандрост-5-ен-17-он)). На

хроматограмме по массам ТС и ЕС (рис. 2г) также присутствует дополнительный пик на 12.49 мин со сходным масс-спектром. Для точной идентификации неизвестных соединений необходимы образцы сравнения стероидов в виде конъюгатов. Пик ЕГ был идентифицирован по иону $[M + H-Glu-H_2O]^+$ с $m/z = 271.2059$ и иону аддукта с натрием с $m/z = 487.2297$ со временем выхода 14.28 мин.

В образце с Т/Е = 50 (рис. 3) отмечено снижение содержания ЕС и ЕГ. Также падает содержание неизвестных эндогенных соединений с предположительно стероидной структурой. Все это свидетельствует об изменении стероидного профиля на фоне приема допингового препарата.

Таким образом, впервые для анализа конъюгированных стероидов в моче применена микроэкстракция на шприце MEPS. Малые размеры картриджа значительно ускорили отработку оп-

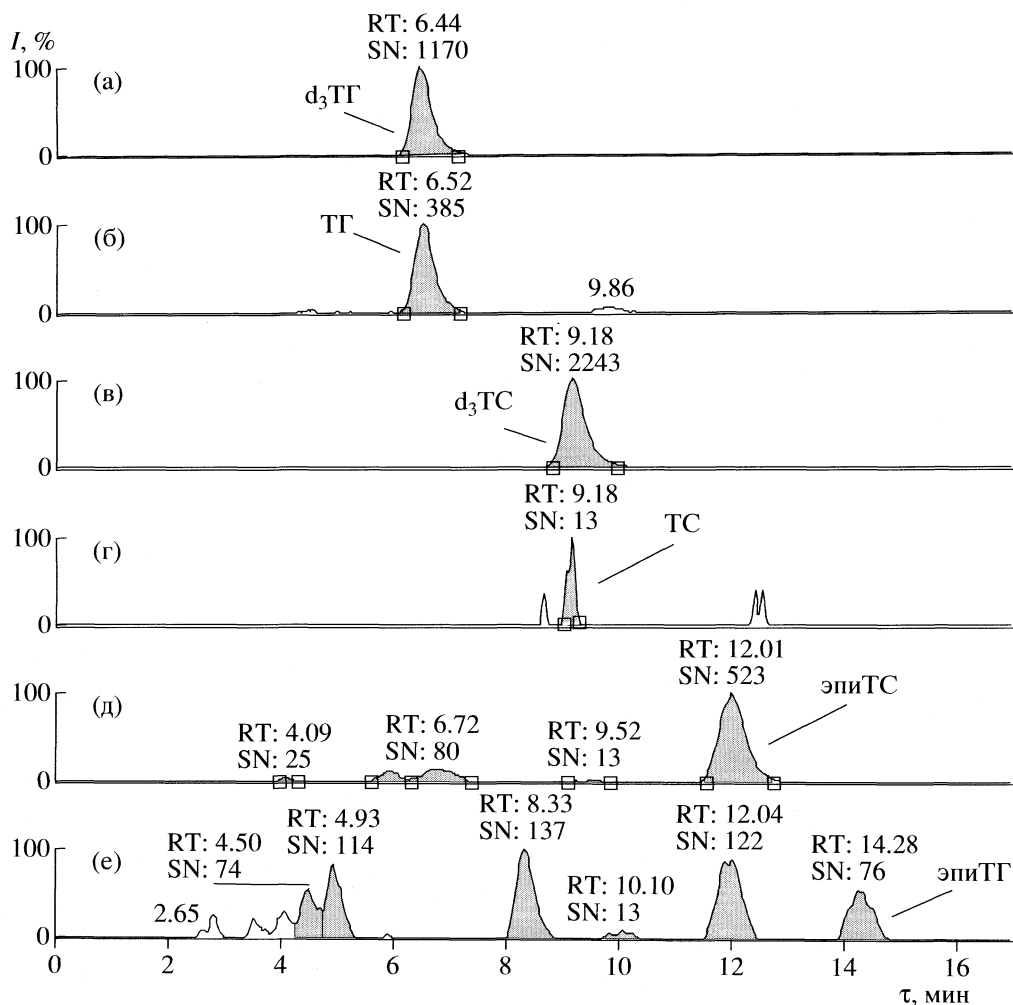


Рис. 3. Масс-хроматограммы экстракта мочи с соотношением Т/Е = 50. Обозначения – см. рис. 1.

тимальных условий микроэкстракции, а использование масс-спектрометрии высокого разрешения позволило определять эндогенные стероиды в сложной матрице без потери чувствительности даже при экспрессной пробоподготовке.

Сложная биологическая матрица значительно влияет на интенсивность сигналов ионов глюкокортикоидов и сульфатов Т и Е. Поэтому при идентификации в качестве стандартных желателно использовать спектры данных эндогенных соединений, полученные при анализе гидролизата мочи. Чтобы получить дополнительные фрагментные ионы оптимизированы условия фрагментации в источнике ионизации. Это позволило провести однозначную идентификацию в соответствии с требованиями ВАДА, получить полную информацию об образце и сделать, таким образом, анализ ретроспективным.

В выбранных условиях проанализированы реальные образцы с нормальным и завышенным соотношением Т/Е. Использование метода ВЭ-

ЖХ/МСВР в режиме полного сканирования позволило зафиксировать не только изменение содержания конъюгатов Т и Е, но и качественное изменение в стероидном профиле эндогенных соединений предположительно андростеронового ряда.

Выбранные параметры планируется использовать для количественного определения основных эндогенных стероидов в биожидкостях с целью создания стероидных профилей спортсменов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thevis M., Schänzer W. // Anal. Bioanal. Chem. 2007. V. 388. № 7. P. 1351.
2. Peng S.-H., Segura J., Farré M. et al. // Steroids. 2002. V. 67. № 1. P. 39.
3. Uralets V.P., Gillette P.A. // Recent Advances in Doping Analysis / Ed. by W. Schänzer, H. Geyer, A. Gotzmann, U. Mareck. Köln: Sport und Buch Strauß, 2000. 119 s.
4. Pu F., McKinney A.R., Stenhouse A.M. et al. // J. Chromatogr. B. 2004. V. 813. № 1–2. P. 241.

5. The World Anti-Doping Agency // [Http://www.wada-ama.org/rtecontent/document/2008_List_En.pdf](http://www.wada-ama.org/rtecontent/document/2008_List_En.pdf)
6. Makarov A., Denisov E., Kholomeev A. et al. // Anal. Chem. 2006. V. 78. № 7. P. 2113.
7. Yates J.R., Cociorva D., Liao L., Zabrouskov V. // Ibid. 2006. V. 78. № 2. P. 493.
8. Peterman S.M., Duczak N.Jr., Kalgutkar A.S. et al. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2006. V. 17. № 3. P. 363.
9. Вирюс Э.Д., Родченков Г.М. // Масс-спектрометрия. 2007. Вып. 4. № 3. С. 275.
10. Вирюс Э.Д., Соболевский Т.Г., Родченков Г.М. // Журн. анал. химии. 2009. Т. 64. № 1. С. 31.
11. Вирюс Э.Д., Семенистая Е.Н., Родченков Г.М. // Всерос. симпозиум "Хроматография и хромато-масс-спектрометрия". М. 2008. С. 37.
12. Bowers L.D., Sanaullah D. // J. Chromatogr. B. 1996. V. 687. № 1. P. 61.
13. Gonzalo-Lumbreras R., Pimentel-Trapero D., Izquierdo-Hornillos R. // Ibid. 2001. V. 754. № 2. P. 419.
14. Lord H., Pawliszyn J. // J. Chromatogr. A. 2000. V. 902. № 1. P. 17.
15. Kuuranne T., Kotiaho T., Pedersen-Bjergaard S. et al. // J. Mass Spectrom. 2003. V. 38. № 1. P. 16.
16. Vita M., Skansen P., Hassan M., Abdel-Rehim M. // J. Chromatogr. B. 2005. V. 817. № 2. P. 303.
17. Cech N.B., Enke G.C. // Mass Spectrom. Rev. 2001. V. 20. № 6. P. 362.
18. Семенистая Е.Н., Вирюс Э.Д., Родченков Г.М. // Масс-спектрометрия. 2008. № 2. С. 103.
19. Kuuranne T., Vahermo M., Leinonen A., Kostianen R. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2000. V. 11. № 8. P. 722.
20. Catlin D.H., Cowan D.A., de la Torre R. et al. // J. Mass Spectrom. 1996. V. 31. № 4. P. 397.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА
“ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ”**

УДК 541.183

**ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
НА АДсорбЦИЮ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ
НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ**

© 2009 г. **Е. С. Кузнецова***, **А. В. Ульянов***, **В. В. Варфоломеева****, **А. К. Буряк***

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

***Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева*

E-mail: eskuznetsova8@yandex.ru

Молекулярно-статистическим методом рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции серосодержащих аминокислот и их производных на поверхности графитированной термической сажи. Определены параметры атом-атомной потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия атома S в аминокислотах с атомом C графита. Показано влияние внутримолекулярной водородной связи на адсорбцию аминокислот на поверхности графитированной термической сажи.

Цистеин представляет собой активный фрагмент белка. Благодаря наличию нуклеофильной тиоловой группы в основном цистеин действует как нуклеофильный катализатор. Цистеин является ключевым каталитическим остатком в протеазах, например каспазах. Кроме того, цистеин обуславливает активность многих ферментов при белок-белковых взаимодействиях или взаимодействиях белок-нуклеиновая кислота. Представляет интерес рассмотреть одну из особенностей цистеина – внутримолекулярную водородную связь и ее влияние на адсорбцию исследуемой аминокислоты и ее производных. Водородная связь является одним из важных взаимодействий и вносит вклад в структуры и стабильность многих биологических систем [1]. Данная работа посвящена изучению влияния внутримолекулярной водородной связи на адсорбцию цистеина и его производных на углеродной поверхности.

Молекулярно-статистические расчеты проводили на графитированной термической саже. Этот сорбент обладает рядом преимуществ: химическая и геометрическая однородности, возможность проведения расчетов термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) для молекул разных классов. Молекулярно-статистические расчеты позволяют определять константы равновесия, теплоты и энтропии адсорбции, опираясь на полуэмпирическую молекулярно-статистическую теорию адсорбции и атом-атомное приближение для взаимодействия адсорбат – адсорбент [2, 3].

Аминокислоты – малолетучие соединения, которые обладают кислотными и основными группами. В связи с этим при переходе в газовую фазу происходит деструкция этих соединений. Поэтому молекулярно-статистические расчеты оказываются единственным методом определения ТХА свободных аминокислот на ГТС. При проведении газо-хроматографического анализа используют

производные аминокислот, такие как метиловые и другие эфиры, трифторацильные производные, силильные производные [4]. В работах [5, 6] проводили газо-хроматографический анализ адсорбции производных аминокислот в виде N-трифторацетильных метиловых и n-бутиловых эфиров на обработанной водородом поверхности графитированной термической сажи (ГТС). Однако получение производных изменяет свойства молекул, способных к образованию внутримолекулярных водородных связей.

Рассчитанные молекулярно-статистическим методом значения ТХА аминокислот необходимы при анализе различных адсорбционных систем. Например, эти характеристики позволяют прогнозировать энергию десорбции при исследовании соединений методом иницированной матрицей лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) для вариантов, где важен вклад десорбционных процессов при ионизации [7]. Кроме того, полученные значения константы Генри представляют интерес для анализа аминокислот методом ВЭЖХ на неполярных углеродных сорбентах [8].

В литературе имеются данные по исследованию внутримолекулярной водородной связи в аминокислотах, в том числе серосодержащих. Традиционно известно, что аминокислоты существуют в растворе в форме цвиттер-иона и могут образовывать внутримолекулярные водородные связи C–O–H...N. В [9] впервые установлено, что анион цистеина существует скорее как водород-связанный тиолат $[-SCH_2CH(NH_2)CO_2H]$, чем карбоксилат $[HSCH_2CH(NH_2)CO_2^-]$. Внутримолекулярное водород-связанное взаимодействие O–H...S[–] в тиолате цистеина оценено экспериментально как 68.7 ± 2 кДж/моль. В связи с этим, в настоящей работе рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции цистеина и его произ-

водных на ГТС с учетом образования внутримолекулярной водородной связи $O-H\cdots S$ и без нее. Для сравнения проведены расчеты ТХА цвиттерионов цистеина и его метилового эфира и этих соединений с учетом образования внутримолекулярной водородной связи $C-O-H\cdots N$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были следующие аминокислоты: цистеин – серосодержащая аминокислота, существующая в форме тиолата и способная к образованию внутримолекулярной водородной связи $O-H\cdots S$; метиловый эфир цистеина – производное цистеина, существующий в форме тиолата и способный к образованию внутримолекулярной водородной связи $C-H\cdots S$ [9]; метиловый эфир цистеина с внутримолекулярной водородной связью $C-O-H\cdots N$ [10].

Ниже приведены графические формулы исследованных соединений:

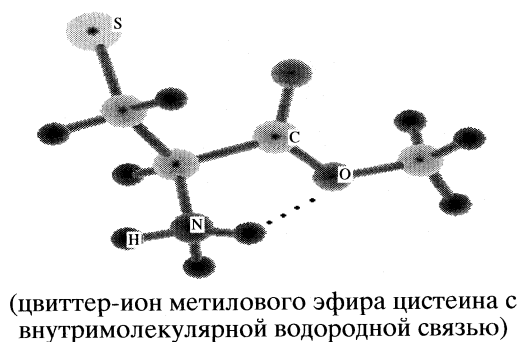
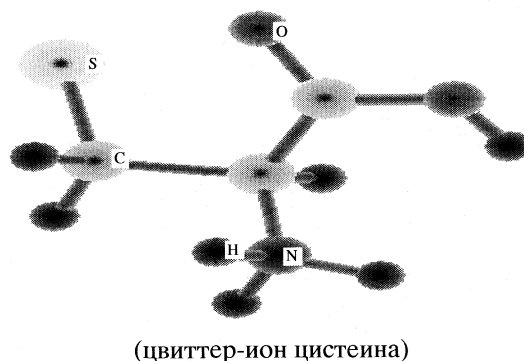
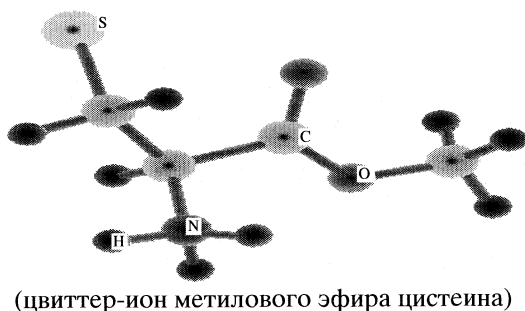
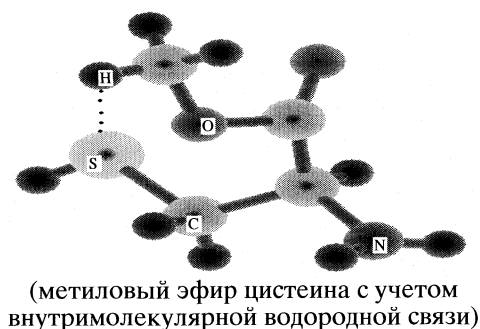
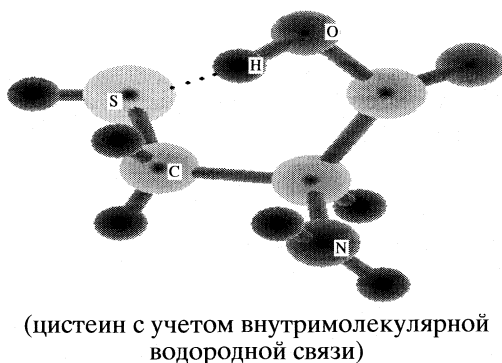
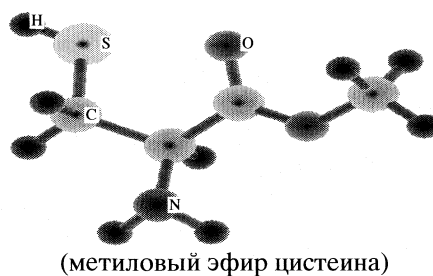
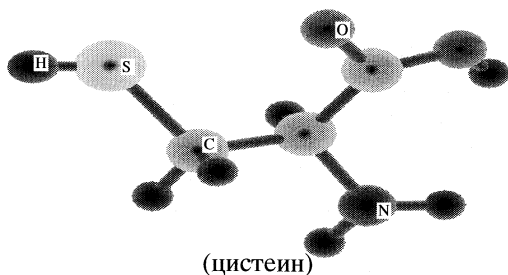


Таблица 1. Значения поляризуемости, диамагнитной восприимчивости и равновесных расстояний, использованные при расчете параметров ААП исследованных молекул

Атом	$\alpha \times 10^{30}, \text{ м}^3$	$\chi \times 10^{36}, \text{ м}^3$	$r_0, \text{ нм}$
N (NH ₂ -группа)	1.765	−9.25	0.370
C (графит) [1]	0.937	−10.54	0.380
O (COOH-группа)	0.726	−5.58	0.326 0.360
S (HS-группа)	3.487	−24.91	0.370

Для расчета параметров атом-атомной потенциальной функции (ААП) межмолекулярного взаимодействия атомов С, Н, О и N в молекуле адсорбата с атомами С базисной грани графита выбран потенциал в форме Бакингема–Корнера [2, 3, 11]

$$\varphi = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} + B \exp(-qr), \quad (1)$$

где C_1 и C_2 , кДж нм/моль – параметры сил притяжения, B , кДж нм/моль и q , нм^{−1} – параметры сил отталкивания. Параметр сил отталкивания q принят равным 35.7 нм^{−1}, как в [2, 3, 11]. Параметры сил притяжения рассчитаны из формулы Кирквуда–Мюллера.

Значения атомных поляризуемостей $\alpha_N \times 10^{30}, \text{ м}^3$ атома N в аминогруппе, O в карбоксильной группе и S в тиолах рассчитаны на основании экспериментальных данных по молекулярной рефракции (MR) молекул первичных аминов, карбоновых кислот и тиолов, соответственно [12]. Величины диамагнитных восприимчивостей $\chi_N \times 10^{36}, \text{ м}^3$ атомов N, O и S взяты из [13].

В табл. 1 приведены данные, использованные при расчете параметров ААП серосодержащих аминокислот. В литературе имеются сведения по определению параметров ААП для взаимодействия O(OH)...C(ГТС) и ТХА некоторых спиртов [14]. Для аминогрупп известны, рассчитанные в работе [15], параметры атом-атомной потенциальной функции для взаимодействия атома N в аминах с атомом С графита. Для атомов N и O использованы определенные ранее для адсорбции аминокислот параметры ААП [16]. Параметры ААП для взаимодействия S(HS)...C(ГТС) взяты из [17] и сопоставлены с данными, полученными в настоящей работе. ААП для взаимодействия H...C(ГТС) взяты из [2], предполагая, что параметры ААП не меняются при образовании водородной связи.

Мольные дифференциальные теплоты ($\Delta \bar{U}_1$) и энтропии ($\Delta \bar{S}_1$) адсорбции рассчитывали как в [18] по формуле

$$\ln K_{1,C} = A + B/T = (\Delta \bar{S}_1 + R)/R - \Delta \bar{U}_1/(RT), \quad (2)$$

Таблица 2. Параметры атом-атомного потенциала (при $q = 35.7 \text{ нм}^{-1}$) для атомов N, O и S в аминокислотах

Атом	$C_1 \times 10^3, \text{ кДж нм}^6/\text{моль}$	$C_2 \times 10^5, \text{ кДж нм}^8/\text{моль}$	$B \times 10^{-5}, \text{ кДж/моль}$	$r_0, \text{ нм}$
N	1.754	4.835	2.250	0.370
O	0.922	1.893	0.553	0.326
S	4.544	6.924	5.924	0.370
S [17]	3.472	6.667	5.952	0.370

где A, B – коэффициенты, составляющие изменение энтропии ($\Delta \bar{S}_1$) и внутренней энергии ($\Delta \bar{U}_1$) при адсорбции. Геометрические параметры исследованных веществ взяты из [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитаны параметры атом-атомной потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия атома S с атомом С графита. Эти параметры сопоставлены с литературными данными. Из табл. 2 следует, что параметры ААП, полученные в данной работе, и ААП [17] имеют близкие значения. Определены термодинамические характеристики адсорбции серосодержащих ами-

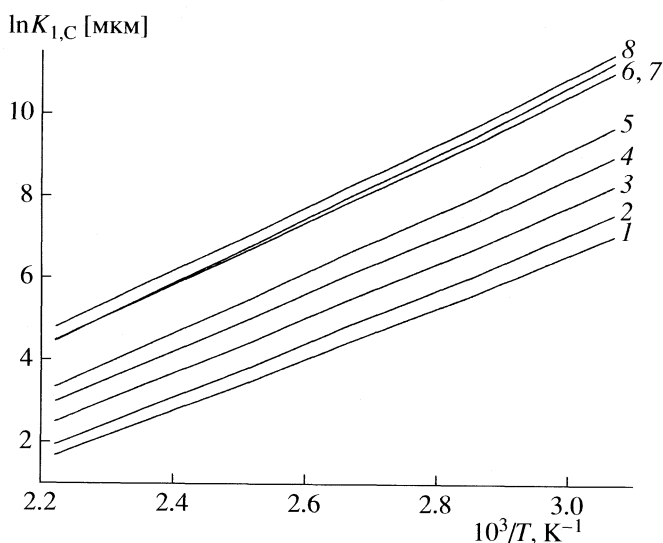


Рис. 1. Рассчитанные значения $\ln K_{1,C}$ для адсорбции цистеина и его метилового эфира на ГТС с параметрами ААП, рассчитанными в работе [17] – цистеин (1) и с рассчитанными в данной работе параметрами ААП: цистеин с учетом внутримолекулярной водородной связи (2), цвиттер-ион цистеина (3), цистеин (4), метиловый эфир цистеина с учетом внутримолекулярной водородной связи (5), цвиттер-ион метилового эфира цистеина (6), метиловый эфир цистеина с учетом внутримолекулярной водородной связи C–O–H...N–H (7), метиловый эфир цистеина (8).

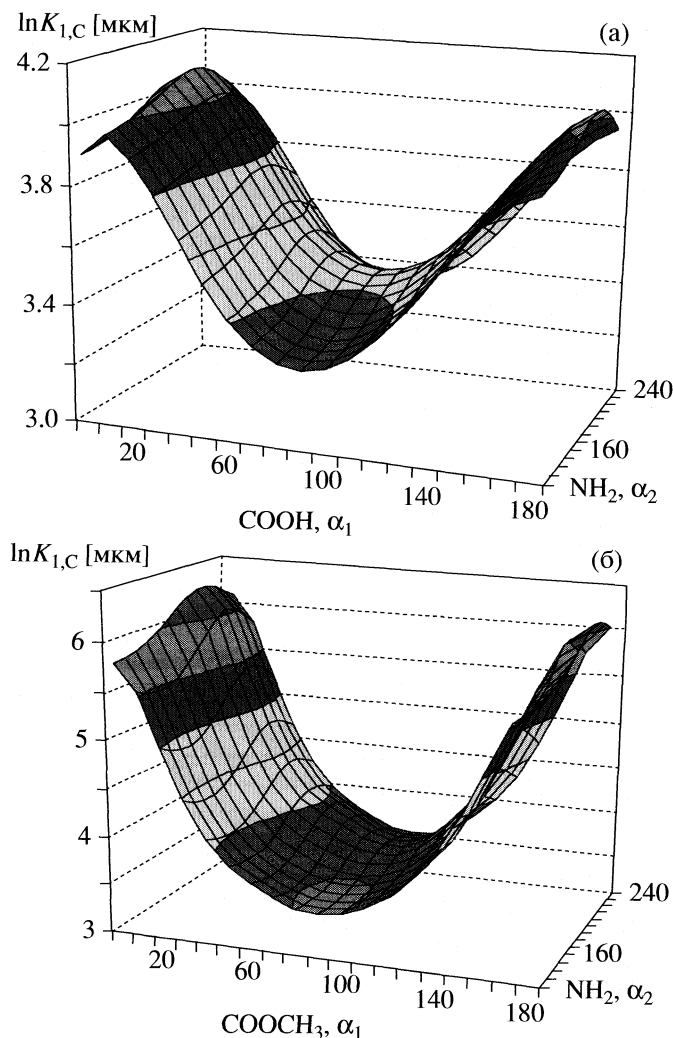


Рис. 2. Зависимости константы Генри от углов внутреннего вращения для цистеина $\text{HS-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ (а) и метилового эфира цистеина $\text{HS-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-CO}_2\text{CH}_3$ (б).

нокислот на ГТС. Из рис. 1 видно, что значения константы Генри для молекулы цистеина с параметрами ААП, полученными в данной работе, больше, чем рассчитанные на основе параметров ААП, взятых из [17].

Проведен сравнительный анализ термодинамических характеристик адсорбции производных цистеина и конформаций этих молекул с учетом образования внутримолекулярной водородной связи. На рис. 1 приведены зависимости логарифма константы Генри от обратной температуры для цистеина и метилового эфира цистеина с учетом влияния внутримолекулярной водородной связи $\text{H}\cdots\text{S}$ и $\text{C-O-H}\cdots\text{N}$, а также для цвиттер-ионов цистеина и его метилового эфира. Выявлено, что значения константы Генри больше для молекул аминокислот, не образующих внутримолекулярную водородную связь $\text{H}\cdots\text{S}$. Кроме того, следует отметить, что значения константы Генри больше для

молекул метилового эфира цистеина с учетом и без учета внутримолекулярной водородной связи, чем для молекул цистеина.

Для молекул метилового эфира цистеина с учетом внутримолекулярной водородной связи $\text{C-O-H}\cdots\text{N}$ и без учета внутримолекулярной водородной связи получены близкие значения константы Генри (рис. 1). Показано, что цвиттер-ионы исследуемых соединений и нейтральные молекулы имеют близкие значения константы Генри.

Опираясь на параметры ААП и полученные значения константы Генри, определены теплоты и энтропии адсорбции цистеина и метилового эфира цистеина на ГТС (табл. 3). При всех значениях ААП значения константы Генри и теплоты адсорбции больше для молекулы метилового эфира цистеина, чем для цистеина. Из полученных данных видно, что значения теплоты адсорбции $(-\Delta\bar{U}_1^\circ)$ для конформаций исследованных молекул, образующих внутримолекулярную водородную связь, меньше.

Рассчитаны теплоты адсорбции для молекулы метилового эфира цистеина с учетом внутримолекулярной водородной связи $\text{C-O-H}\cdots\text{N}$, а также для цвиттер-ионов цистеина и его метилового эфира (табл. 3). Показано, что молекулы метилового эфира цистеина с учетом внутримолекулярной водородной связи $\text{C-O-H}\cdots\text{N}$ и без учета внутримолекулярной водородной связи имеют близкие значения теплоты адсорбции. Нейтральные молекулы и цвиттер-ионы цистеина и метилового эфира цистеина имеют близкие значения теплоты адсорбции (табл. 3). Таким образом, сделан вывод, что цвиттер-форма молекулы мало влияет на константу Генри и теплоту адсорбции, так как используемый метод аппроксимации атом-атомных потенциалов более чувствителен к геометрии молекул.

Ранее в работе [20] исследовалось влияние внутримолекулярной связи на адсорбцию фенилалкилспиртов и тиолов на ГТС. Установлено, что по сравнению со спиртами внутримолекулярная водородная связь с учетом тиогруппы оказывает меньшее влияние на адсорбцию на поверхности ГТС. Вместе с тем внутримолекулярная водородная связь может стабилизировать неплоские конформации молекул, что существенно изменяет константу Генри и теплоту адсорбции на поверхности ГТС по сравнению с плоскими конформациями. Так в случае цистеина для плоской конформации молекулы, не образующей внутримолекулярной водородной связи, логарифм константы Генри составляет 3.90 по сравнению с 2.81 для неплоской конформации цистеина, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью.

Рассмотрено влияние углов внутреннего вращения молекул аминокислот на их термодинамические характеристики адсорбции. На рис. 2а пред-

Таблица 3. Рассчитанные значения ТХА (при 425 К) для исследованных молекул

Соединение	$-\Delta \bar{U}_1^\circ$, кДж/моль		$-\Delta \bar{S}_1^\circ$, Дж/(моль К)		$\ln K_{1,C}$ [мкм]	
Цистеин	(51.73)	57.59	(109.09)	111.32	(2.51)	3.90
Цистеин с S...H–O	(48.38)	54.28	(108.92)	112.63	(1.59)	2.81
Цвиттер-ион цистеина	(49.7)	55.45	(107.88)	110.58	(2.08)	3.39
Метилловый эфир цистеина	(59.02)	64.04	(108.7)	110.67	(4.62)	5.81
Цвиттер-ион метилового эфира цистеина	(57.93)	62.8	(108.36)	110.52	(4.36)	5.47
Метилловый эфир цистеина с C–O–H...N	(60.77)	65.46	(115.49)	116.63	(4.3)	5.49
Метилловый эфир цистеина с S...H–C	(55.88)	60.92	(112.47)	115.74	(3.28)	4.32

Примечание. В скобках приведены значения из [17].

ставлены зависимости логарифма константы Генри при изменении углов внутреннего вращения молекул метилового эфира цистеина и цистеина. Показано, что для всех значений углов внутреннего вращения значения константы Генри для молекулы метилового эфира цистеина больше, чем для цистеина. Изменение угла внутреннего вращения карбоксильной группы цистеина или его метилового эфира оказывает большее влияние на константу Генри по сравнению с изменением угла внутреннего вращения аминогруппы.

Таким образом, определены параметры атом-атомной потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия атома S в аминокислотах с атомом C графита. Рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции цистеина и метилового эфира цистеина. Показано, что значения константы Генри для молекулы метилового эфира цистеина больше, чем для цистеина, при всех рассматриваемых в работе значениях параметров ААП. Рассчитаны ТХА для конформаций серосодержащих аминокислот с учетом внутримолекулярной водородной связи на ГТС. Установлено, что значения константы Генри больше для молекул, не образующих внутримолекулярную водородную связь. Выявлено, что наибольшее влияние на ТХА исследуемых молекул оказывает изменение угла внутреннего вращения карбоксильной группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borden K.L. B. // Biochem. Cell Biol. 1998. V. 76. P. 351.
2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Поикус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. С. 384.
3. Бурак А.К. // Успехи химии. 2002. Т. 64. № 5. С. 788.
4. Сунозова Е.В., Трубников В.И., Сакодынский К.И. Газовая хроматография аминокислот. М.: Наука, 1976. С. 83.
5. Gavrilova T.B., Kiselev A.V., Kulikov N.S., Vlasenko E.V. // Chromatographia. 1986. V. 22. P. 59.
6. Topalova I., Petsev N., Dimitrov Chr. et al. // Chromatographia. 1986. V. 364. P. 431.
7. Gluckmann M., Pfenninger A., Krüger R. et al. // J. Mass Spectrom. 2001. V. 210/211. P. 121.
8. Щербакова К.Д., Яшин Я.И. 100 лет хроматографии. М.: Наука, 2003. С. 670.
9. Hin-Koon Woo, Kai-Chung Lau, Xue-Bin Wang, Lai-Sheng Wang // J. Physic Chemistry A. 2006. V. 110. P. 46.
10. Jeffrey G.A. and Mitra J. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 19. P. 5546.
11. Киселев А.В., Поикус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 272.
12. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. С. 400.
13. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой С.-П.: Спец. лит-ра, 1999. С. 232.
14. Яшкин С.Н., Курбатова С.В., Петрова Е.И., Бурак А.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 5. С. 787.
15. Яшкин С.Н., Григорьева О.Б., Бурак А.К. // Там же. 2001. № 6. С. 938.
16. Кузнецова Е.С., Ульянов А.В., Бурак А.К. // Защита металлов. 2008. № 3. Т. 44. С. 260.
17. Киселев А.В., Даллакян П.Б. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1278.
18. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1995. С. 447.
19. Гурская Г.В. Структура аминокислот. М.: Наука, 1966. С. 158.
20. Варфоломеева В.В., Терентьев А.В., Бурак А.К. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 906.

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА
“ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ”

УДК 541.183;543.544

МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ АДсорбЦИИ
ПРОЛИНА И ЕГО ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ
НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

© 2009 г. Е. С. Кузнецова, А. В. Ульянов, А. К. Буряк

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва
E-mail: eskuznetsova8@yandex.ru

Рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции пролина и его гидроксипроизводных на поверхности графитированной термической сажи (ГТС). Показано влияние расположения гидроксильных групп в молекуле аминокислоты на их адсорбцию на ГТС. Изучено влияние углов внутреннего вращения в молекулах пролина и его гидроксипроизводных на их адсорбцию на ГТС.

Аминокислоты, в том числе пролин и его гидроксипроизводные, представляют собой малолетучие соединения, обладающие кислотными и основными группами. Из-за их деструкции при переходе в газовую фазу газохроматографическое исследование свободных аминокислот невозможно. Для газохроматографического анализа используют их производные [1], в частности при исследовании на ГТС N-трифторацетильные производные метиловых и *n*-бутиловых эфиров [2, 3]. Молекулярно-статистические расчеты оказываются единственным методом определения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) аминокислот на ГТС. Рассматриваемый сорбент обладает геометрической и химической однородностью поверхности и является единственным, для которого развит полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции. Молекулярно-статистические расчеты, основанные на этой теории, позволяют определять константы равновесия, теплоты и энтропии адсорбции для молекул разных классов, в том числе изомерных [4, 5].

Информация о ТХА аминокислот и их олигомерных и полимерных молекулах (белки и пептиды) на ГТС может быть использована при исследовании механизма ионизации/десорбции методом инициированной поверхностью лазерной десорбции/ионизации (САЛДИ), широко используемого в настоящее время для анализа биообъектов. В первую очередь представляет интерес возможность прогнозирования энергии десорбции на основе рассчитанных молекулярно-статистическим методом теплот адсорбции для аминокислот и пептидов. Рассчитанные константы Генри представляют интерес для исследования аминокислот и их производных методом ВЭЖХ на неполярных угле-

родных сорбентах типа “Типеркарб”, который в настоящее время находит все большее применение для разделения структурных изомеров [6].

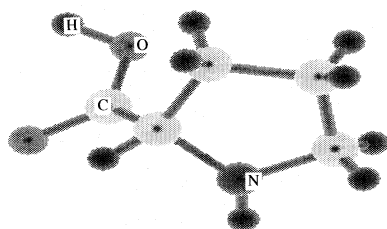
Пролин – неполярная иминокислота, которая как и другие аминокислоты является структурным компонентом клеточных белков. Расположение пролина в составе белка благодаря наличию ковалентно замкнутого пятичленного кольца обеспечивает возможность реализации конформаций, нетипичных при нахождении в этих участках других аминокислот. Кроме того, гидроксипроизводные пролина включают несколько изомеров, для которых предсказания ТХА могут быть использованы для их идентификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

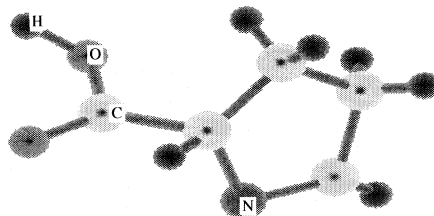
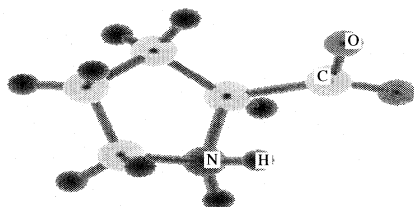
Объектами исследования были следующие соединения: пролин, (S)-пирролин-5-карбоновая кислота, гидроксипролин, дигидроксипролин и их изомеры. Выбор этих соединений обусловлен следующими причинами:

(S)-пирролин-5-карбоновая кислота представляет собой производное пролина с двойной связью при атоме N; 4-гидроксипролин, 3-гидроксипролин, 5-гидроксипролин – изомерные производные пролина, содержащие одну гидроксильную группу; 3,4-дигидроксипролин, 4,5-дигидроксипролин, 3,5-дигидроксипролин – изомерные производные пролина, содержащие две гидроксильные группы; пролин с внутримолекулярной водородной связью C–O–H...N [7].

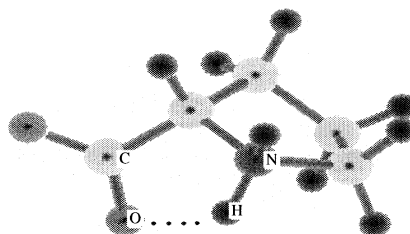
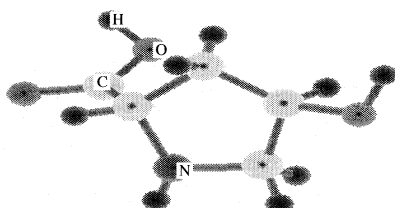
Исследование изомерных молекул позволяет определить влияние электронного строения и геометрической структуры этих соединений на их адсорбцию на поверхности ГТС. Ниже приведены графические формулы некоторых исследованных молекул:



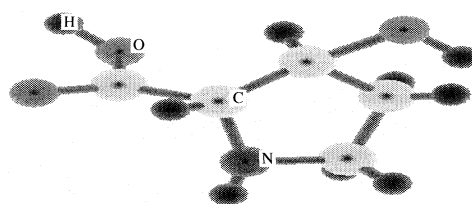
(пролин)

((S)-пирролин-5-карбоновая
кислота)

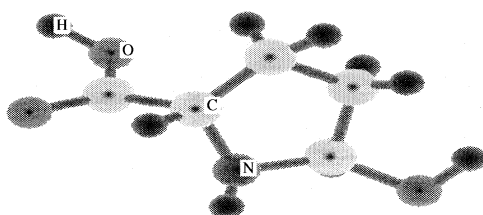
(цвиттер-ион пролина)

(пролин с внутримолекулярной
водородной связью)

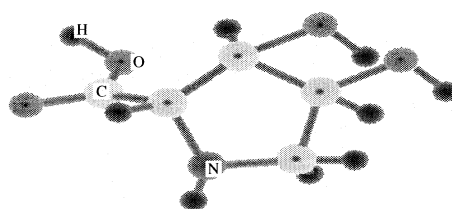
(е-е-4-гидроксипролин)



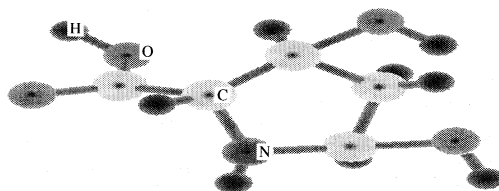
(е-е-3-гидроксипролин)



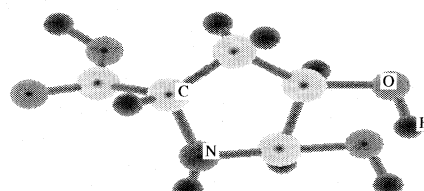
(е-е-5-гидроксипролин)



(е-аа-3,4-дигидроксипролин)



(е-аа-3,5-дигидроксипролин)



(е-аа-4,5-дигидроксипролин)

Для расчета параметров атом-атомной потенциальной функции (ААП) межмолекулярного взаимодействия атомов С, Н, О и N в молекуле адсорбата с атомами С базисной грани гра-

фита выбран потенциал в форме Бакингема-Корнера [4, 5, 8]

$$\varphi = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} + B \exp(-qr), \quad (1)$$

Таблица 1. Параметры атом-атомной потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия (при $q = 35.7 \text{ нм}^{-1}$) для атомов N и O в исследованных молекулах, рассчитанные при различных значениях r_0

r_0 , нм	$C_1 \times 10^3$, кДж нм ⁶ /моль	$C_2 \times 10^5$, кДж нм ⁸ /моль	$B \times 10^{-5}$, кДж/моль
атом N			
0.370 [12]	1.754	4.835	2.250
0.360 [11]	1.684	4.055	1.719
атом O			
0.326 [12]	0.922	1.893	0.553
0.360 [12]	0.922	1.893	1.003

где C_1 и C_2 , кДж нм⁶/моль, кДж нм⁸/моль – параметры сил притяжения; B , кДж/моль и q , нм⁻¹ – параметры сил отталкивания. Параметр сил отталкивания q принят равным 35.7 нм^{-1} , как в [4, 5, 8]. Параметры сил притяжения рассчитаны из формулы Кирквуда–Мюллера

$$C_1 = -6m_e c^2 \frac{\alpha \alpha_{21}}{\alpha_1/\chi_1 + \alpha_2/\chi_2} \quad (2)$$

и соотношения

$$C_2 = \frac{45h^2}{32\pi^2 m_e} \alpha_a \alpha_b \times \left\{ \left[2 \left(\frac{\alpha_b/\chi_b}{\alpha_a/\chi_a} + 1 \right) \right]^{-1} + \left[2 \left(\frac{\alpha_a/\chi_a}{\alpha_b/\chi_b} + 1 \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (3)$$

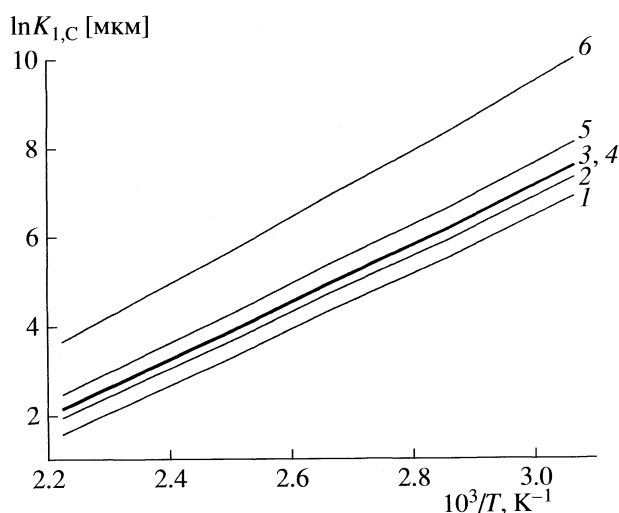


Рис. 1. Рассчитанные значения $\ln K_{1,C}$ для адсорбции пролина и его производных на ГТС: 1 – (S)-1-пирролин-5-карбоновая кислота, 2 – е-4-гидроксипролин, 3 – е-е-3,4-дигидроксипролин, 4 – пролин, 5 – е-а-4-гидроксипролин, 6 – е-а-3,4-дигидроксипролин.

Параметр B определен по формуле

$$B = \frac{6C_1 \exp(qr_0)}{qr_0^7} \left[1 + \frac{4}{3} \frac{C_2}{C_1 r_0^2} \right], \quad (4)$$

для условий равновесия, т.е. когда равновесное расстояние атома от поверхности равно r_0 .

Значение атомных поляризуемостей $\alpha_N \times 10^{30}, \text{ м}^3$ атома N в аминогруппе, O в карбоксильной группе рассчитано на основании экспериментальных данных по молекулярной рефракции (MR) молекул первичных аминов и карбоновых кислот [9]. Величина диамагнитных восприимчивостей $\chi_N \times 10^{36}, \text{ м}^3$ атома N и O взята из [10].

В табл. 1 приведены данные, использованные при расчете параметров ААП изомерных аминокислот. В литературе имеются сведения по определению параметров ААП для взаимодействия O(OH)...C(ГТС) и ТХА некоторых спиртов [11, 12]. Для аминогрупп в работе [13] рассчитаны параметры атом-атомной потенциальной функции для взаимодействия атома N в аминах с атомом C графита. В [14] проведен расчет параметров для атома O в карбоксильной группе аминокислот (табл. 1) и получено два ААП. На основании общих закономерностей в сумме ван-дер-ваальсовых радиусов [15] для расчетов в настоящей работе выбран параметр ААП для атома N с $r_0 = 0.370 \text{ нм}$ и атома O с $r_0 = 0.326 \text{ нм}$.

Мольные дифференциальные теплоты ($\Delta \bar{U}_1$) и энтропии ($\Delta \bar{S}_1$) адсорбции рассчитывали как в [16] по формуле

$$\ln K_{1,C} = A + B/T = (\Delta \bar{S}_1 + R)/R - \Delta \bar{U}_1/(RT), \quad (5)$$

где A , B – коэффициенты, характеризующие изменение энтропии ($\Delta \bar{S}$) и внутренней энергии ($\Delta \bar{U}$) при адсорбции. Геометрические параметры исследованных веществ взяты из [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции пролина, гидроксипролина, дигидроксипролина и их изомеров на ГТС. На рис. 1 приведены зависимости логарифма константы Генри от обратной температуры для адсорбции молекул пролина, (S)-1-пирролин-5-карбоновой кислоты, 4-гидроксипролина, 3,4-дигидроксипролина на ГТС. Из рис. 1 видно, что значение константы Генри больше для молекулы е-а-3,4-дигидроксипролина. Кроме того, показано, что молекула пролина и е-е-3,4-дигидроксипролина имеют близкие значения константы Генри. Таким образом, из представленных данных видно, что константы Генри закономерно возрастают с увеличением числа гидроксильных групп.

Рассчитаны ТХА для 3- и 5-гидроксипролина, 3,5- и 4,5-дигидроксипролина на ГТС. На рис. 2 приведены зависимости логарифма константы Генри от обратной температуры для изомеров гидроксипролина и дигидроксипролина. Показано, что наибольшие значения константы Генри получены для молекул еа-5-гидроксипролина и еаа-4,5-дигидроксипролина.

В работе рассчитаны теплоты и энтропии адсорбции для гидроксипролина, дигидроксипролина и их изомеров на ГТС (табл. 2). Из полученных данных видно, что значение теплоты адсорбции ($-\Delta\bar{U}_1^\circ$) больше для молекулы еа-5-гидроксипролина и еаа-3,5-дигидроксипролина. Показано, что значение теплоты адсорбции для ее- и еее-изомеров гидроксипролина и дигидроксипролина меньше, чем для их экваториальных еа- и еаа-изомеров. Рассчитаны ТХА для цвиттер-иона пролина и для пролина с внутримолекулярной водородной связью С–О–Н...N. Нейтральная молекула, цвиттер-ион пролина и пролин с внутримолекулярной водородной связью имеют близкие значения константы Генри и теплоты адсорбции.

В работе рассмотрено влияние углов внутреннего вращения молекул аминокислот на их термодинамические характеристики адсорбции (рис. 3). Показано на примере молекулы еа-4-гидроксипролина, что изменение угла внутреннего вращения карбоксильной группы оказывает наибольшее влияние на значения константы Генри. Из рис. 3

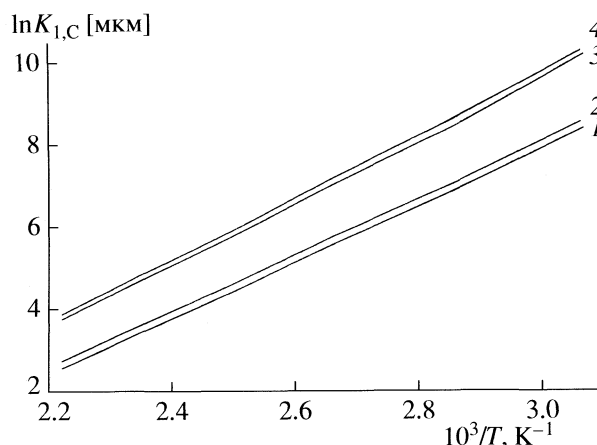


Рис. 2. Рассчитанные значения $\ln K_{1,C}$ для адсорбции изомеров гидроксипролина и дигидроксипролина на ГТС: 1 – еа-3-гидроксипролин, 2 – еа-5-гидроксипролин, 3 – еаа-3,5-дигидроксипролин, 4 – еаа-4,5-дигидроксипролин.

видно, что полученная функция является симметричной, поэтому вращение проводили до 220° .

Таким образом, рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции для пролина и гидроксипроизводных пролина на ГТС. Показано, что значение константы Генри больше для молекул еа-5-гидроксипролина и еаа-4,5-дигидроксипролина. Проведен сравнительный анализ ТХА для стереоизомеров гидроксипролина и ди-

Таблица 2. Рассчитанные значения ТХА (при 425 К) для адсорбции исследованных молекул и изомеров дигидроксипролина

Соединение	$-\Delta\bar{U}_1^\circ$	$-\Delta\bar{S}_1^\circ$	$\ln K_{1,C}$ [мкм]
	кДж/моль	Дж/(моль К)	
(S)-1-Пирролин-5-карбоновая кислота	51.47	109.5	2.38
Пролин	52.74	107.5	2.98
Цвиттер-ион пролина	50.92	107.1	2.54
Пролин с С–О–Н...N	49.56	104.59	2.44
еа-4-Гидроксипролин	54.65	109.3	3.32
еа-3-Гидроксипролин	55.95	111.4	3.42
еа-5-Гидроксипролин	56.13	110.4	3.60
ее-4-Гидроксипролин	52.10	107.9	2.76
ее-3-Гидроксипролин	51.93	107.6	2.74
ее-5-Гидроксипролин	50.72	105.7	2.63
еаа-3,4-Дигидроксипролин	61.49	114.65	4.61
еаа-4,5-Дигидроксипролин	61.98	114.1	4.81
еаа-3,5-Дигидроксипролин	62.72	116.9	4.68
еее-3,4-Дигидроксипролин	52.84	108.1	2.94
еее-4,5-Дигидроксипролин	53.98	108.3	3.23
еее-3,5-Дигидроксипролин	52.42	106.6	3.01

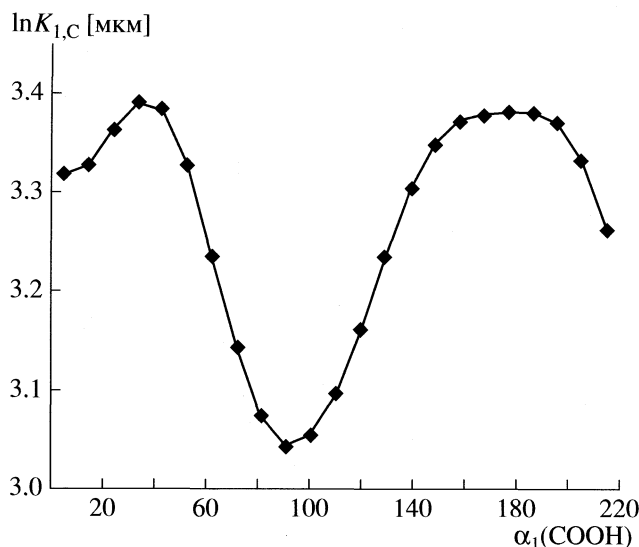


Рис. 3. Зависимость константы Генри от угла внутреннего вращения карбоксильной группы для еа-4-гидроксипролина.

гидроксипролина на ГТС. Установлено, что значения константы Генри больше для экваториальных еа- и еаа-изомеров гидроксипролина и дигидроксипролина. Установлено, что нейтральная молекула, цвиттер-ион пролина и пролин с внутримолекулярной водородной связью имеют близкие значения константы Генри и теплоты адсорбции. Изучено влияние углов внутреннего вращения аминокислот на их ТХА. Показано, что значения константы Генри и теплоты адсорбции возрастают с увеличением числа гидроксильных групп в аминокислоте и при введении заместителей в экваториальное положение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сунозова Е.В., Трубников В.И., Сакодынский К.И. Газовая хроматография аминокислот. М.: Наука, 1976. С. 83.
2. Gavrilova T.B., Kiselev A.V., Kulikov N.S., Vlasenko E.V. // *Chromatographia*. 1986. V. 22. P. 59.
3. Topalova I., Petsev N., Dimitrov Chr. et al. // *Ibid.* 1986. V. 364. P. 431.
4. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. С. 384.
5. Буряк А.К. // *Успехи химии*. 2002. Т. 64. № 5. С. 788.
6. Шербакова К.Д., Яшин Я.И. // 100 лет хроматографии. М.: Наука, 2003. С. 670.
7. Jeffrey G.A., Mitra J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. № 19. P. 5546.
8. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 272.
9. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. С. 400.
10. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой С.-Пб.: Спец. лит-ра, 1999. С. 232.
11. Яшкин С.Н., Курбатова С.В., Петрова Е.И., Буряк А.К. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 5. С. 787.
12. Киселев А.В., Маркосян Д.Л. // *Армянский хим. журн.* 1985. Т. 38. С. 29.
13. Яшкин С.Н., Григорьева О.Б., Буряк А.К. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 6. С. 938.
14. Кузнецова Е.С., Ульянов А.В., Буряк А.К. // *Защита металлов*. 2008. № 3. Т. 44. С. 260.
15. Зефилов Ю.В., Зоркий П.М. // *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 5. С. 446.
16. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга М.: Изд-во МГУ, 1995. С. 447.
17. Гурская Г.В. Структура аминокислот. М.: Наука, 1966. С. 158.

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА
“ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ”

УДК 543.544.42

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
И ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ ПРОФЕНОВ
НА СИЛИКАГЕЛЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ ЭРЕМОМИЦИНОМ

© 2009 г. Е. Н. Решетова, Л. Д. Аснин

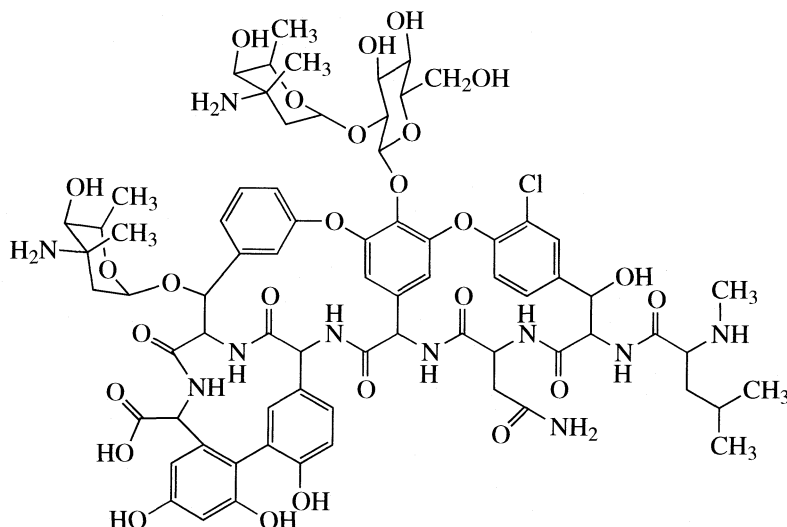
Российская академия наук, Уральское отделение, Институт технической химии, Пермь
E-mail: asninld@mail.ru

Исследованы закономерности хроматографического удерживания и термодинамика адсорбции некоторых производных 2-арилпропановой кислоты на хиральной неподвижной фазе с привитым антибиотиком эремомицином в условиях жидкостной хроматографии с водно-этанольными подвижными фазами. Выявлены зависимости характеристик удерживания и селективности от pH элюента. Продemonстрировано отличие механизма адсорбции кислот, содержащих одно и два бензольных кольца в структуре. Обсуждаются особенности проявления компенсационного эффекта в данных системах.

Хиральные неподвижные фазы (ХНФ) с привитыми макроциклическими гликопептидными антибиотиками являются относительно новым объектом исследований в хиральной хроматографии. Впервые предложенные Армстронгом в 1994 г. [1], они привлекли значительное внимание благодаря широкому спектру применений и совместимости как с полярными, так и с неполярными подвижными фазами [2]. Структура макроциклических антибиотиков содержит функциональные группы различной природы: ионогенные основные и кислотные группы, ароматические фрагменты, неионогенные про-

тонодонорные и протонноакцепторные центры. Такие селекторы способны к одновременному образованию нескольких типов связей с селектантом, что и объясняет их высокую энантиоселективность по отношению к различным классам хиральных соединений [1–3].

Наиболее изучены ХНФ с тейкопланином [2–4], ванкомицином [1, 2, 5] и ристоцитином А [2]. Недавно было предложено использовать в качестве хирального селектора макроциклический антибиотик эремомицин [6–8]

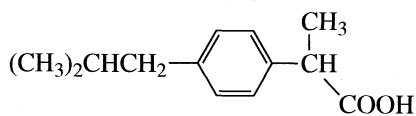


Соответствующая ХНФ, полученная ковалентным присоединением молекулы эремомицина к поверхности силикагеля (Diaspher-Chiralsel-E), показала хорошую разделяющую способность по

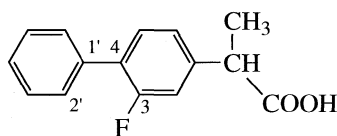
отношению к энантиомерам аминокислот [6, 8]. Другие классы соединений подробно исследованы не были. В то же время известно, что макроциклические антибиотики способны разделять

энантиомеры 2-арилпропановых кислот (профенов) [2], общей чертой которых является наличие карбоксильной группы и объемного ароматического заместителя у хирального центра. Закономерности удерживания и механизм энантиораспознавания в этом случае могут отличаться от тако-

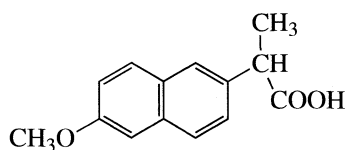
вых для аминокислот. В этой связи целесообразно провести систематическое изучение хроматографического поведения и термодинамики адсорбции профенов на указанной ХНФ. В качестве тестовых адсорбатов выбраны ибупрофен (I), флорбипрофен (II), напроксен (III) и кетопрофен (IV)



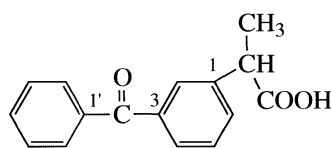
(I)



(II)



(III)



(IV)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на хроматографе Agilent 1100, оснащенный прецизионным насосом, диодно-матричным детектором, автоматическим дозатором и термостатом колонок, обеспечивающем постоянство температуры в диапазоне ± 0.2 К. Хроматографическая колонка (250×4 мм) была заполнена адсорбентом Diaspher-Chirasel-E (ЗАО “Био-ХимМак СТ”, Москва) с размером частиц 7 мкм. Расход подвижной фазы – 0.8 мл/мин. Измерения осуществляли при температуре 15, 22, 30 и 40°C. Хроматограммы кетопрофена, флорбипрофена и напроксена записывали на длине волны 254 нм, а ибупрофена – 230 нм. Объем пробы составлял 2 мкл, концентрация ибупрофена – 0.108 мг/мл, остальных профенов – 0.042 мг/мл. Каждое измерение повторяли три раза. Мертвое время определяли по NaNO_2 .

Подвижной фазой служила смесь водного 0.1 М раствора ацетата аммония, pH которого доводили до требуемого значения уксусной кислотой, с этанолом в соотношении 40:60. Для приготовления подвижной фазы использовали ацетат аммония и уксусную кислоту квалификации “х.ч.”, бидистиллированную воду и ректифицированный этанол (96%, “высш. оч.”). После смешения водного буферного раствора с этанолом pH смеси измеряли на pH-метре ОР-208/1 (Radelkis, Венгрия), откалиброванном по водным стандартам. Полученное таким образом значение pH не связано прямо с активностью ионов водорода в растворе [9] и далее будет обозначаться pH_a .

В работе использовали энантиомеры флорбипрофена и напроксена, рацемический кетопрофен

и S-кетопрофен фирмы Sigma-Aldrich и рацемический ибупрофен фирмы “Акрихин”; R-кетопрофен и индивидуальные энантиомеры ибупрофена получали хроматографическим разделением рацемических смесей на той же колонке. Идентификацию энантиомеров ибупрофена осуществляли с помощью поляриметра Perkin Elmer 341 (Германия).

Термодинамические характеристики адсорбции из раствора – стандартную энтальпию ΔH° и энтропию ΔS° – определяли по уравнению Вант-Гоффа, пользуясь линейной зависимостью между логарифмом фактора удерживания k' и обратной температурой, которая наблюдалась для всех исследуемых систем; коэффициент корреляции (r) в случае ибупрофена был не менее 0.995, для остальных профенов – не менее 0.999.

Расчет геометрии молекул осуществляли полумпирическим методом АМ1 для условий газовой фазы с помощью программного пакета HyperChem 6.03 (Hypercube Inc.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общие закономерности удерживания и селективности. Удерживание оптически активных веществ на хиральных адсорбентах определяется комбинацией двух типов взаимодействий: энантиоселективных и неселективных. Разделение этих вкладов с помощью методов линейной хроматографии невозможно [10], однако некоторые выводы могут быть сделаны на основе сравнения хроматографических характеристик в ряду родственных соединений.

Порядок выхода из колонки *S*-изомеров профенов, элюируемых первыми: I < II ≈ III < IV (рис. 1а). Этот ряд нарушается для сильнее удерживаемых энантиомеров: при всех значениях pH_a дольше всех выходит *R*-флурбипрофен. Следовательно, вклад селективных взаимодействий в удерживание *R*-изомеров значителен. Действительно, разность $(k'_R - k'_S)$, которая отражает отличия в удерживании энантиомеров за счет селективного связывания, составляет 19–34% от величины k'_R и слабо зависит от pH_a .

Более высокие коэффициенты селективности (α) для напроксена и флурбипрофена по сравнению с кетопрофеном (рис. 1б) обусловлены особенностями строения ароматического фрагмента. У первых двух соединений бензольные кольца находятся на одной оси (у флурбипрофена они повернуты друг относительно друга на 21 град), а у кетопрофена – на разных осях (угол C3–CO–C1' составляет 117 град). По-видимому, такая конфигурация менее благоприятна для проявления стереоселективных взаимодействий. Сравнивая напроксен и флурбипрофен, следует обратить внимание на наличие атома F в молекуле последнего. Длина связи C–F (1.39 Å) больше, чем у симметрично расположенной связи C2'–H (1.08 Å). Таким образом, эта связь может выполнять роль тонкого регулятора стерических взаимодействий. Метокси-группа напроксена в этой роли менее эффективна, поскольку находится дальше от хирального центра.

Влияние pH . Изменение кислотности подвижной фазы будет оказывать двоякое действие на удерживание профенов. Увеличение доли уксусной кислоты означает повышение элюирующей способности растворителя. С другой стороны, с понижением pH_a увеличивается доля протонированных аминогрупп молекулы антибиотика и, соответственно, его способность к сильным ион-ионным взаимодействиям с анионами профеновых кислот.

Участие адсорбата в ионообменных процессах определяется его ионным состоянием. Профены – органические кислоты по силе сравнимые с уксусной кислотой ($pK_a = 4.76$), их показатели кислотности pK_a в водной среде равны 4.52 (I), 4.35 (II), 4.57 (III) и 4.36 (IV) [11]. Эти показатели изменятся в водно-органической среде. Хотя сведения о водно-этанольных растворах отсутствуют, на основании данных для других водно-спиртовых смесей [11, 12] можно предположить, что значения pK_a увеличатся на ~1.5–2 ед. Таким образом, при наименьшей исследованной pH_a 4.63, профены будут находиться преимущественно в молекулярной форме, а при pH_a 5.68 доля ионизированных молекул может оказаться значительной.

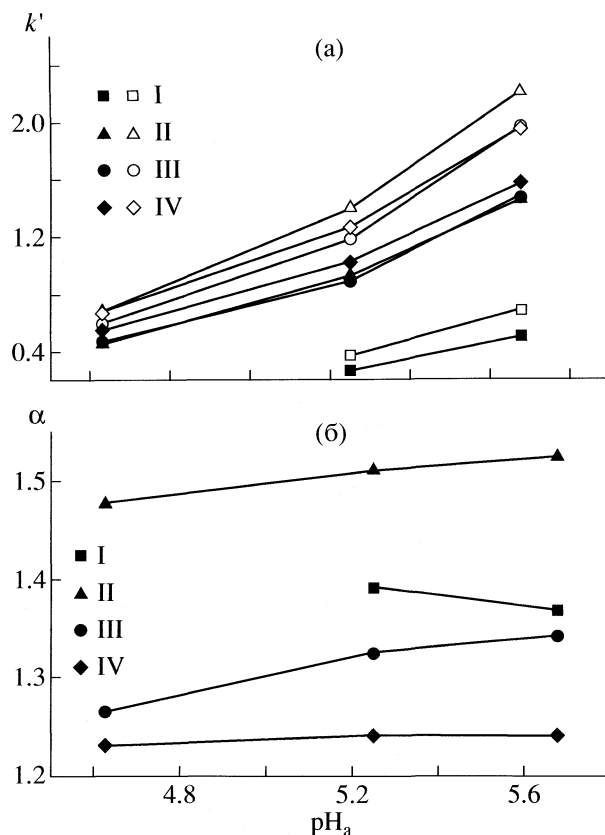


Рис. 1. Зависимости удерживания оптических изомеров k'_S (темные символы) и k'_R (светлые символы) (а) и энантиоселективности разделения α (б) от значения pH_a элюента при 22°C. Профены обозначены римскими цифрами. Обозначения см. текст.

Экспериментальные данные (рис. 1) показывают, что с понижением pH_a элюента удерживание профенов монотонно уменьшается. Также наблюдается незначительное снижение селективности (кроме ибупрофена). Монотонность в изменении характеристик адсорбции с pH_a нарушается, когда мы переходим к рассмотрению термодинамических величин. Как видно из данных табл. 1 зависимости теплоты адсорбции ($-\Delta H^\circ$) от кислотности подвижной фазы для *S*- и *R*-изомеров напроксена и кетопрофена и *S*-флурбипрофена имеют минимум. Появление чашеобразной зависимости – явное свидетельство наличия двух противоположно действующих факторов. Когда доля CH_3COOH в элюенте возрастает, увеличивается конкурирующая способность растворителя за взаимодействие с адсорбционными центрами, соответствующий вклад ведет к снижению $|\Delta H^\circ|$. Этот эффект действует одновременно с возрастанием адсорбционной активности привитых частиц в связи с протонированием аминогрупп, но его влияние для адсорбатов показывающих чашеобразную кривую превалирует при $pH_a \geq 5.25$.

Таблица 1. Термодинамические характеристики адсорбции профенов при различных значениях pH_a

Соединение	pH_a	$-\Delta H^\circ$, Дж/моль		$-T\Delta S^\circ$, Дж/моль		$\Delta\Delta H^\circ$, Дж/моль	$T\Delta\Delta S^\circ$, Дж/моль
		S	R	S	R		
Ибупрофен	4.63	—	—	—	—	—	—
	5.25	9080	9900	8680	8690	–820	10
	5.68	8880	9800	6870	7020	–910	–150
Флорбипрофен	4.63	10980	11500	9420	8970	–510	450
	5.25	10230	11860	6690	7330	–1630	–640
	5.68	10910	12670	6250	7000	–1760	–750
Напроксен	4.63	12030	11700	10430	9520	330	910
	5.25	10800	11340	7370	7220	–540	140
	5.68	11270	11930	6610	6540	–650	70
Кетопрофен	4.63	10250	10170	8260	7660	80	590
	5.25	9730	10160	5960	5850	–430	110
	5.68	10590	11120	5740	5740	–530	0

Примечание. Значения энтропийных термов рассчитаны для среднеарифметической температуры исследованного интервала, $T = 299.75$ К. При pH_a 4.63 энантиомеры ибупрофена не удерживаются на колонке.

При меньшем значении pH_a энтальпийный вклад более прочного удерживания за счет взаимодействия с положительно заряженными фрагментами молекулы селектора начинает определять тенденцию к росту $|\Delta H^\circ|$.

Изложенное не относится к *R*-флорбипрофену, который характеризуется монотонным уменьшением теплового эффекта по мере снижения pH_a подвижной фазы. Т.е. для него на фоне высокой энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент эффект конкурентной адсорбции ацетатных частиц (кислоты или аниона) определяет наблюдаемую зависимость ΔH° от pH_a во всем исследованном интервале этой величины. Энантиомеры ибупрофена, наоборот, демонстрируют тенденцию к повышению величины $|\Delta H^\circ|$ с уменьшением pH_a . Такое поведение ибупрофена предположительно связано с особым механизмом адсорбции. В [6] показано, что центр хирального распознавания для ароматических аминокислот локализован у дисахаридного фрагмента эремомицина. Логично допустить, что этот же центр отвечает за стереоселективное связывание ибупрофена, в то время как более крупные двухъядерные профены испытывают стерические затруднения при взаимодействии с ним.

Зависимость энтропии адсорбции от pH_a подвижной фазы (табл. 1) соответствует изложенной выше схеме. В результате первоначального уменьшения pH_a величина ΔS° для двухъядерных профенов слабо изменяется, свидетельствуя о том, что прочность комплекса адсорбент–адсорбат меняется не существенно. Для подвижной фазы с pH_a 4.63 убыль энтропии адсорбата резко возрастает, указывая на образование сильносвя-

занного (низкоэнтропийного) комплекса, что сопровождается высвобождением энергии, обуславливающим восходящую ветвь зависимости $-\Delta H^\circ = f(pH_a)$.

Влияние термодинамики адсорбции на удерживание и селективность. Удерживание, как известно, связано с изменением стандартной энергии Гиббса при адсорбции

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (1)$$

Изменение стандартной энтропии имеет тот же знак, что и энтальпия адсорбции. Следовательно, энтропийный терм повышает энергию Гиббса процесса на величину, необходимую для образования упорядоченных поверхностных структур, тем самым, понижая потенциал удерживания, обусловленный различием энтальпий адсорбата в твердой и жидкой фазах. Влияние энтропийного терма существенно – его величина при средней экспериментальной температуре не меньше половины величины ΔH° . Это влияние максимально для ибупрофена и минимально для кетопрофена в полном соответствии с выводами, сделанными выше на основании анализа геометрии молекул. Похожие результаты получены авторами [2] для адсорбции профенов на ХНФ с тейкоплином в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Селективность ХНФ определяется разностью энергий Гиббса энантиомеров, которая представляет собой суперпозицию энтальпийного и энтропийного вкладов

$$\begin{aligned} -RT \ln \alpha &= \Delta \Delta G^\circ = \Delta G_R^\circ - \Delta G_S^\circ = \\ &= \Delta \Delta H^\circ - T \Delta \Delta S^\circ. \end{aligned} \quad (2)$$

Обе составляющие величины $\Delta\Delta G^\circ$ демонстрируют отрицательный дрейф с увеличением pH_a (табл. 1), причем при pH_a 5.25 и 5.68 энтальпийный терм меньше нуля и определяет энантиоразделение, так как значительно превышает энтропийный вклад. Последний в этих условиях только корректирует селективность в сторону увеличения для напроксена и кетопрофена или в сторону уменьшения для ибупрофена и флюорбипрофена. Когда значение pH_a снижается до 4.63, значение энтропийного термина становится определяющим для напроксена и кетопрофена и даже обуславливает энантиоразделение, поскольку для этих веществ $\Delta\Delta H^\circ > 0$.

Энтальпийно-энтропийная компенсация. Известно, что если механизм адсорбции в группе родственных соединений одинаков, между соответствующими энтальпийными и энтропийными характеристиками будет наблюдаться линейная зависимость (так называемый компенсационный эффект) [13, 14]. Уравнение компенсационного эффекта имеет вид

$$\Delta H^\circ = \beta \Delta S^\circ + \Delta G_\beta^\circ, \quad (3)$$

где β – компенсационная температура, а ΔG_β° – энергия Гиббса адсорбции при температуре β . Сложность в применении уравнения (3) для анализа термодинамических данных связана с возможностью проявления ложного компенсационного эффекта, обусловленного статистической корреляцией между погрешностями определения ΔH° и ΔS° . Одним из критериев истинного компенсационного эффекта является значимое отличие величины β от среднегармонической температуры исследованного температурного интервала (T_{hm}) [15]. В данной работе $T_{hm} = 299$ К.

На графиках, построенных в координатах $\Delta H^\circ - \Delta S^\circ$, видно, что изображающая точка для ибупрофена находится на значительном удалении от прямой проведенной через точки для остальных исследованных профенов (рис. 2). Это подтверждает выдвинутое выше предположение об отличии механизма адсорбции ибупрофена.

При всех рассмотренных значениях pH_a наблюдается хорошая линейная корреляция между ΔH° и ΔS° ($r > 0.97$). Условие $\beta \neq T_{hm}$ лучше соблюдается для *S*-профенов, для которых достигнутый уровень значимости нуль-гипотезы $\beta = T_{hm}$ не превышает 0.054, и определенно не соблюдается для ряда *R*-профенов при pH_a 5.25 (табл. 2). Объясняется это отмеченным выше особым адсорбционным поведением *R*-флюорбипрофена.

Компенсационная температура является характеристикой природы адсорбционного равновесия [13]. С этой точки зрения механизм удерживания *S*-профенов не претерпевает качественных изменений при изменении pH подвижной фазы.

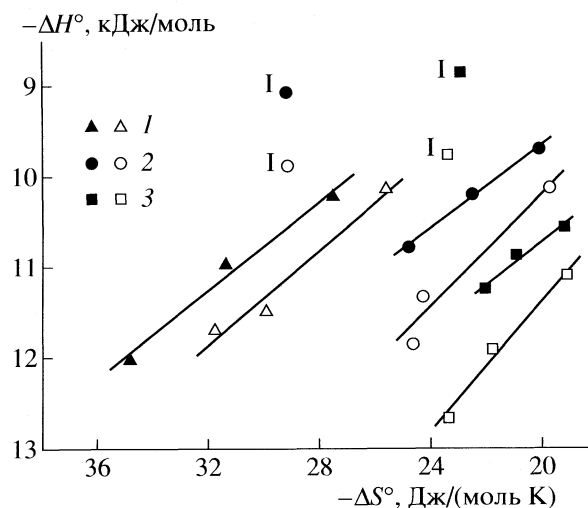


Рис. 2. Компенсационные зависимости для ряда *S*-энантиомеров (темные символы) и *R*-энантиомеров (светлые символы) при pH_a 4.63 (1), 5.25 (2) и 5.68 (3). Точки, отмеченные символом I, относятся к энантиомерам ибупрофена.

Величины β для *S*- и *R*-энантиомеров существенно различаются в тех условиях, где их сравнение корректно (табл. 2, pH_a 5.68), указывая на качественное отличие механизмов адсорбции оптических антиподов. Природа этого явления не может быть выяснена в рамках термодинамического подхода. Исходя из общих соображений, можно предположить, что речь должна идти о различиях в геометрии центра (или центров) связывания *S*- и *R*-изомеров.

Работа выполнена при поддержке программы совместных исследований РФФИ–CRDF (коды проектов № 07-03-91106-АФГИР-а, № RUC2-2873-PE-07). Авторы выражают благодарность

Таблица 2. Значения компенсационной температуры, коэффициентов корреляции компенсационной зависимости (r) и достигнутого уровня значимости гипотезы $\beta = T_{hm}(\gamma)$

Энантиомер	β , К	r	γ
pH_a 4.63			
<i>S</i>	240	0.999	0.054
<i>R</i>	260	0.986	0.16
pH_a 5.25			
<i>S</i>	230	0.998	<0.001
<i>R</i>	310	0.972	0.55
pH_a 5.68			
<i>S</i>	230	0.989	0.025
<i>R</i>	360	0.991	0.11

А.А. Горбунову (ИТХ УрО РАН, Пермь) за ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armstrong D.W., Tang Y., Chen S. et al.* // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 1473.
2. *Berthod A., He B.L., Beesley T.E.* // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1060. P. 205.
3. *Jandera P., Škavrada M., Klemmova K. et al.* // *Ibid.* 2001. V. 917. P. 123.
4. *Loukili B., Dufresne C., Jourdan E. et al.* // *Ibid.* 2003. V. 986. P. 45.
5. *D'Orazio G., Aturki Z., Cristalli M. et al.* // *Ibid.* 2005. V. 1081. P. 113.
6. Кузнецов М.А., Нестеренко П.Н., Васиаров Г.Г., Староверов С.М. // *Журн. аналит. химии.* 2008. Т. 63. № 1. С. 64.
7. *Petrusevska K., Kuznetsov M.A., Gedicke K. et al.* // *J. Sep. Sci.* 2006. V. 29. P. 1447.
8. *Staroverov S.M., Kuznetsov M.A., Nesterenko P.N. et al.* // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1108. P. 263.
9. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Высш. школа, 1981. 152 с.
10. *Gritti F., Guiochon G.* // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1099. P. 1.
11. *Ràfols C., Rosés M., Bosch E.* // *Anal. Chim. Acta.* 1997. V. 350. P. 249.
12. *Oumada F.Z., Ràfols C., Rosés M., Bosch E.* // *J. Pharm. Sci.* 2002. V. 91. P. 991.
13. *Vailaya A., Horvath Cs.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 701.
14. *Berthod A., Li W., Armstrong D.W.* // *Anal. Chem.* 1992. V. 64. P. 873.
15. *Krug R.R., Hunter W.G., Grieger R.A.* // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. P. 2335.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА
“ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ”**

УДК 543.544

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ
С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ
ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕСТИЦИДОВ**

© 2009 г. С. А. Попов, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Чумичкина, Ю. А. Золотов

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

E-mail: dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

С использованием акриламида в качестве функционального мономера синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), 3,6-дихлор-2-метоксибензойной кислоты (дикамба) и (RS)-1-*n*-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ола и соответствующие полимеры сравнения (ПС). Оценена удельная поверхность полученных материалов и изучены их сорбционные свойства. Установлено, что на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками хлорсодержащих пестицидов влияют природа молекулы-темплата, соотношение функциональный мономер:темплат в предполимеризационной смеси, природа и количество растворителя, варьируемые на стадии синтеза. На основании изотерм сорбции показано, что различие в сорбционном поведении ПМО и ПС наблюдается в широком интервале концентраций хлорсодержащих пестицидов. На примере структурно родственных соединений проведена оценка селективности сорбента с отпечатками 2,4-Д.

При решении задач селективного сорбционно-го выделения органических соединений методом твердофазной экстракции в последнее время все чаще используют полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО, molecularly imprinted polymers) [1–5]. Суть метода молекулярного импринтинга состоит в получении органических или неорганических материалов, способных распознавать молекулы, которые использовались в качестве молекулярных шаблонов (темплатных молекул) при их синтезе. Распознавание становится возможным благодаря присутствию в структуре таких матриц участков (так называемых молекулярных отпечатков), способных к специфическим (комплементарным) взаимодействиям с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями.

В большинстве случаев ПМО получают методом нековалентного импринтинга. Схема синтеза включает несколько этапов: образование межмолекулярного предполимеризационного комплекса между молекулой функционального мономера и темплата; полимеризацию предполимеризационного комплекса в присутствии больших количеств сшивающего агента, обеспечивающего получение полимера с жесткой структурой; размельчение и просеивание полимера до нужного размера частиц; многократное промывание с помощью органических растворителей для удаления темплата из полимера [1, 2, 5].

Для сорбционного выделения и концентрирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), одного из самых известных и распространенных гербицидов, синтезированы ПМО на основе 4-винилпиридина [6–9] и метакриловой кислоты [10]. К сожалению, в этих работах не обсуждаются факторы, изменение которых на стадии синтеза такого рода сорбентов может существенно влиять на сорбционные характеристики синтезируемых полимеров и, что немаловажно, на их селективность.

В настоящей работе синтезированы новые полимеры на основе акриламида с молекулярными отпечатками 2,4-Д и двух других хлорсодержащих пестицидов – 3,6-дихлор-2-метокси-бензойной кислоты (дикамба) и (RS)-1-*n*-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ола. Цель работы заключалась в изучении факторов, варьируемых на стадии синтеза ПМО (соотношение функциональный мономер:темплат в предполимеризационной смеси, природа молекулы-темплата и растворителя) и оказывающих влияние на величину удельной поверхности полимеров и их сорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

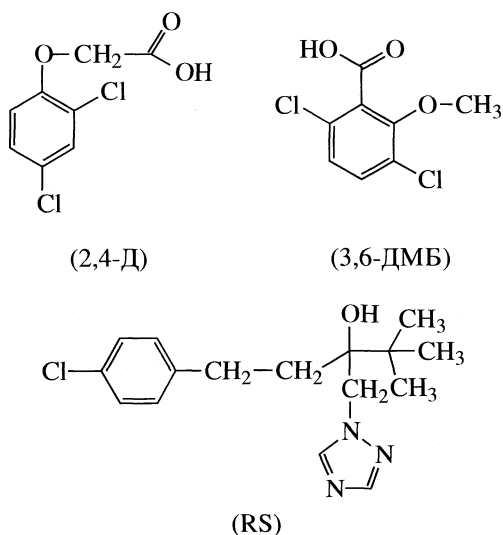
Полимеры с молекулярными отпечатками хлорсодержащих пестицидов синтезировали методом нековалентного импринтинга. Синтез осу-

Таблица 1. Количества реагентов, использованных при синтезе полимеров с молекулярными отпечатками различных органических соединений и полимеров сравнения и значения их удельных поверхностей

Сорбент	Темплат, ммоль	ФМ : Т	Растворитель (мл), соотношение	$S_{уд}$, м ² /г
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота				
ПМО ₁	0.588	1 : 0.25	CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4.5 : 1	45
ПС ₁			CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4.5 : 1	2
ПМО ₂	1.175	1 : 0.5	CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4 : 1	315
ПС ₂			CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4 : 1	8
ПМО ₃	2.35	1 : 1	CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4 : 1	342
ПС ₃			CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4 : 1	9
ПМО ₄	4.7	1 : 2	CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4 : 1	343
ПС ₄			CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4 : 1	8
ПМО ₅	2.35	1 : 1	CH ₃ OH (3.2)	324
ПС ₅			CH ₃ OH (3.2)	152
3,6-Дихлор-2-метоксибензойная кислота				
ПМО ₆	2.35	1 : 1	CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4 : 1	126
ПС ₆			CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4 : 1	14
(RS)-1- <i>n</i> -Хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ол				
ПМО ₇	2.35	1 : 1	CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4 : 1	55
ПС ₇			CH ₃ OH : H ₂ O (3.2) = 4 : 1	13
ПМО ₈	2.35	1 : 1	CH ₂ Cl ₂ (3.2)	73
ПС ₈			CH ₂ Cl ₂ (3.2)	18

Примечание. Количество функционального мономера АА – 2.35 ммоль, ЭГДМА – 15.7 ммоль.

щественности по механизму радикальной блочной полимеризации. Одновременно с ПМО в идентичных условиях, но в отсутствие молекул – темплатов, получали полимеры сравнения (ПС). В качестве функционального мономера использовали акриламид (АА), в качестве сшивающего агента этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА). Инициатором реакции полимеризации служил 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН.). В качестве темплатов – молекул, с которых предполагалось снять отпечатки – использовали 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту (2,4-Д), 3,6-дихлор-2-метоксибензойную кислоту (3,6-ДМБ) и (RS)-1-*n*-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ол (RS). Структурные формулы соединений приведены ниже:



Синтез осуществляли в метаноле, смеси метанола с водой и в дихлорметане. В табл. 1 перечислены все синтезированные в работе полимеры и компоненты, использованные для их синтеза. Там же приведены значения удельных поверхностей синтезированных полимеров, которые определяли методом тепловой десорбции азота.

Для синтеза ПМО в бюкс помещали вещество, используемое в качестве темплата, в количестве, указанном в табл. 1, и растворяли его в выбранном растворителе. К смеси добавляли соответствующее количество функционального мономера – АА и помещали на 1 ч в холодильник для образования предполимеризационного комплекса. Затем к смеси добавляли необходимое количество ЭГДМА и 0.24 ммоль (0.040 г) АИБН. Мешающее воздействие кислорода исключали, проводя синтез в инертной атмосфере аргона (реакционную смесь продували аргоном в течение 15 мин). Полимеризацию проводили в ультразвуковой ванне фирмы Branson при температуре 65°C в течение 12 ч.

Полученные полимеры растирали в агатовой ступке, просеивали на лабораторных ситах и отбирали фракцию с размером частиц 250 – 400 мкм. Измельченные сорбенты промывали смесью метанол:уксусная кислота (9:1) до полного удаления молекул-темплатов в промывной жидкости, контроль осуществляли спектрофотометрически. Затем полимеры промывали смесью метанол: вода (3:1) для удаления уксусной кислоты и высушивали на воздухе. Непосредственно перед сорбцией навеску сорбента промывали 1×10^{-3} М HCl или водой.

Объектами исследования сорбции служили 2,4-Д, 6-ДМБ и RS. Исходные (0.01–0.001 М) растворы этих соединений готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде.

Сорбцию соединений проводили в статическом режиме. В сосуд с притертой пробкой, где находился исследуемый раствор, помещали навеску сорбента и встряхивали до установления сорбционного равновесия. Равновесные концентрации соединений определяли спектрофотометрически. Значения степеней извлечения (R , %) и коэффициентов распределения (D) рассчитывали по следующим формулам:

$$R, \% = \frac{c_0 - c}{c_0} 100, \quad D = \frac{R}{(100 - R)m},$$

где c_0 – концентрация определяемого соединения в исходном водном растворе до сорбции, c – концентрация в растворе после сорбции, V – объем анализируемого раствора (мл), m – масса сорбента (г).

Способность полимеров с молекулярными отпечатками распознавать молекулу-темплат оце-

нивали с помощью импринтинг-фактора, который рассчитывали по формуле: $IF = \frac{D_{\text{ПМО}}}{D_{\text{ПС}}}$, где

$D_{\text{ПМО}}$ – коэффициент распределения вещества на полимере с молекулярными отпечатками, $D_{\text{ПС}}$ – коэффициент распределения вещества на полимере сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из важнейших структурных характеристик сорбентов является удельная поверхность. Между тем в литературе практически отсутствуют сведения о том, какие факторы влияют на величину удельной поверхности полимеров с молекулярными отпечатками по сравнению с удельной поверхностью соответствующих полимеров сравнения. В настоящей работе удельную поверхность полимеров определяли из низкотемпературной адсорбции азота методом тепловой десорбции. Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 1, показал, что во все случаях ПМО имеют более развитую поверхность по сравнению с соответствующими ПС. Установлено, что величина удельной поверхности ПМО зависит от ряда факторов, варьируемых при их синтезе: соотношения функциональный мономер-темплат в предполимеризационной смеси, природы молекулы-темплата и растворителя.

На примере полимеров с отпечатками 2,4-Д показано, что величина удельной поверхности возрастает при увеличении доли 2,4-Д в предполимеризационной смеси от 1:0.25 до 1:0.5, и далее до 1:1 и не изменяется при дальнейшем увеличении соотношения до 1:2. По-видимому, введенное в предполимеризационную смесь органическое соединение, наряду с растворителем, выступает в качестве порообразователя.

На величину удельной поверхности влияет природа молекулы-темплата, что видно на примере пар полимеров, при синтезе которых использовали одинаковый состав реакционной смеси, а варьировали только молекулу-темплат. Удельная поверхность полимеров с отпечатками 2,4-Д, 3,6-ДМБ и RS, синтезированных с соотношением ФМ:Т = 1:1, оказалась равной соответственно 342, 126 и 55 м²/г. Еще одним фактором, оказывающим влияние на удельную поверхность ПМО, является природа растворителя (табл. 1). Важно отметить, что значения удельных поверхностей полимеров сравнения, синтезированных в разное время, но с одинаковым соотношением компонентов в реакционной смеси, и, как будет показано ниже, их сорбционные свойства близки.

Все синтезированные сорбенты исследованы на предмет извлечения из водных растворов тех органических соединений, в присутствии которых они получены. Поскольку важными ожидаемыми

Таблица 2. Степени извлечения (R , %), коэффициенты распределения (D) и значения импринтинг-факторов (IF), предельной сорбции, констант сорбции на полимерах с молекулярными отпечатками и соответствующих им полимерах сравнения

Сорбент	R , %	D	IF	a_m , мкмоль/г	$K \times 10^{-4}$, л/моль
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота					
ПМО ₁	48 ± 1	115	1.3	26.2	1.5
ПС ₁	41 ± 1	87		19.0	1.3
ПМО ₂	82 ± 2	569	6.6	57.6	7.3
ПС ₂	41 ± 2	87		19.0	1.3
ПМО ₃	96 ± 3	3000	34.5	68.0	11
ПС ₃	41 ± 3	87		19.0	1.3
ПМ ₄	67 ± 2	254	2.9	53.4	5.1
ПС ₄	41 ± 2	87		19.0	1.3
ПМО ₅	99 ± 2	12375	11.0	65.0	15
ПС ₅	90 ± 2	1125		62.0	4.2
3,6-Дихлор-2-метоксибензойная кислота					
ПМО ₆	60 ± 2	188	1.6	42.3	2.2
ПС ₆	48 ± 3	115		28.0	1.7
(RS)-1- <i>n</i> -Хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ол					
ПМО ₇	68 ± 3	265	2.9	55.0	2.5
ПС ₇	42 ± 3	91		21.0	1.7
ПМО ₈	78 ± 3	443	5.0	62.0	2.1
ПС ₈	42 ± 3	91		23.2	1.9

Примечание. $c = 1 \times 10^{-4}$ М, $c_{HCl} = 0.01$ М, $V = 5$ мл, $m_S = 0.040 \pm 0.001$ г, $t = 60$ мин, $n = 3$, $P = 0.95$.

свойствами ПМО являются эффективность извлечения и способность распознавать молекулу-темплат, при оценке их сорбционных свойств сравнивали не только степени извлечения (коэффициенты распределения), но и значения импринтинг-факторов (табл. 2). Интерпретацию полученных результатов проводили, сравнивая изотермы сорбции перечисленных выше соединений на соответствующих парах полимеров (рис. 1–4) и рассчитанные из них физико-химические параметры сорбции (табл. 2).

Важным фактором, влияющим на сорбционные свойства ПМО, является соотношение компонентов функциональный мономер – темплат в предполимеризационной смеси [11–13]. В настоящей работе влияние этого соотношения изучено на примере четырех пар полимеров на основе акриламида с отпечатками 2,4-Д (ПМО₁ – ПМО₄ и ПС₁ – ПС₄). Содержание компонентов в предполимеризационной смеси поддерживали постоянным, варьировали только количество 2,4-Д (табл. 1). Важно отметить, что в каждой из изученных

систем соотношения компонентов и условия синтеза ПС не отличались.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции 2,4-Д на ПМО и ПС, синтезированных с разным соотношением ФМ:Т. Полученные изотермы относятся к классу изотерм Ленгмюра. Из сравнения экспериментальных данных видно, что способность ПМО к повторному связыванию 2,4-Д сильно зависит от соотношения ФМ:Т в предполимеризационной смеси и проявляется в различии изотерм сорбции и во всем изученном интервале концентраций. Наклон изотерм сорбции 2,4-Д (рис. 1) и значения констант сорбционного равновесия для этого соединения (табл. 2) возрастают при изменении соотношения ФМ:Т от 1:0.25 до 1:0.5 и далее к 1:1, и уменьшаются при увеличении соотношения до 1:2. Для соответствующих ПС, синтезированных в разное время, но с одинаковым соотношением компонентов в реакционной смеси, изотермы сорбции практически совпадают.

Таким образом, на примере 2,4-Д показано, что изменение соотношения ФМ:Т в предполимеризационной смеси решающим образом может изменять распознавательную способность ПМО: значения IF только за счет изменения только этого параметра возрастают от 2.9 до 34.5.

В методе нековалентного молекулярного импринтинга молекулой-темплатом может быть любое соединение, способное взаимодействовать с молекулой функционального мономера. При выборе пар мономер – темплат предпочтение отдают таким комбинациям, для которых реализуется максимальное число комплементарных взаимодействий, обеспечивающих высокую устойчивость ассоциата мономер – темплат до начала и в течение процесса полимеризации.

Влияние природы темплата на сорбционные свойства ПМО изучено для пар полимеров с отпечатками 2,4-Д (ПМО₃ и ПС₃), дикамба (ПМО₆ и ПС₆) и RS (ПМО₇ и ПС₇). При синтезе этих пар полимеров поддерживали постоянным отношение АА:Т = 1:1 и состав компонентов в предполимеризационной смеси. Из сравнения изотерм сорбции (рис. 2) и физико-химических параметров сорбции (табл. 2) видно, что лучшей способностью к повторному связыванию целевой молекулы-темплата обладает полимер с отпечатком 2,4-Д. По-видимому, водородная связь между стерически доступной карбоксильной группой 2,4-Д и амидной – мономера (акриламида) играет важную роль в получении “качественных” ПМО.

Селективность и эффективность ПМО существенно зависят от природы растворителя, используемого при их синтезе. При выборе растворителя учитывают прежде всего растворимость в нем всех компонентов, используемых при синтезе. Растворитель может повлиять на удельную поверхность и размер пор сорбента. Кроме того,

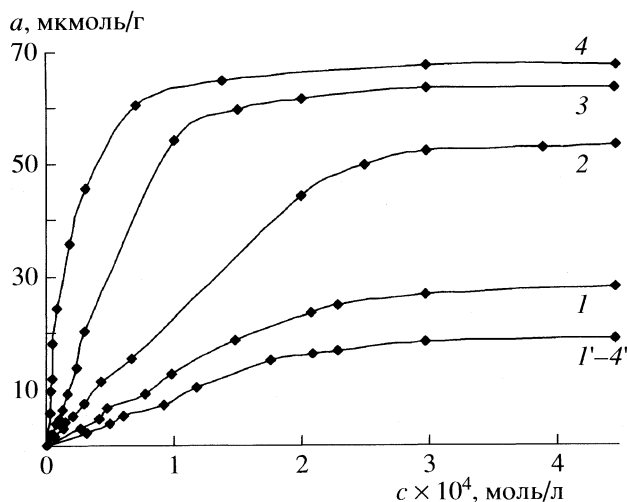


Рис. 1. Изотермы сорбции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на полимерах с отпечатками этого соединения (1–4) и соответствующих полимерах сравнения (1'–4') на основе акриламида, синтезированных с различным соотношением функциональной мономер-темплат; $c_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ M}$, $V = 5 \text{ мл}$, $m_S = 0.040 \pm 0.001 \text{ г}$, $t = 60 \text{ мин}$; сорбенты: ПМО₁, ПС₁ (1, 1'); ПМО₄, ПС₄ (2, 2'); ПМО₂, ПС₂ (3, 3'); ПМО₃, ПС₃ (4, 4').

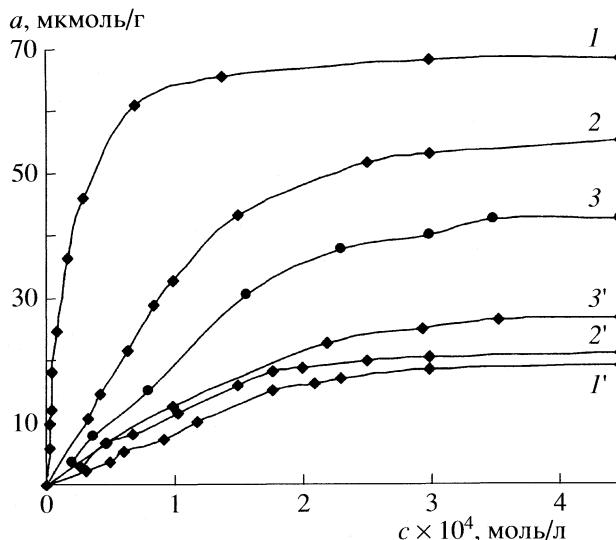


Рис. 2. Изотермы сорбции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, (RS)-1-*n*-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ола и 3,6-дихлор-2-метоксибензойной кислоты на полимерах с отпечатками этих соединений (1–3) и соответствующих полимерах сравнения (1'–3'); сорбенты: ПМО₃, ПС₃ (1, 1'); ПМО₇, ПС₇ (2, 2'); ПМО₆, ПС₆ (3, 3'). Условия см. рис. 1.

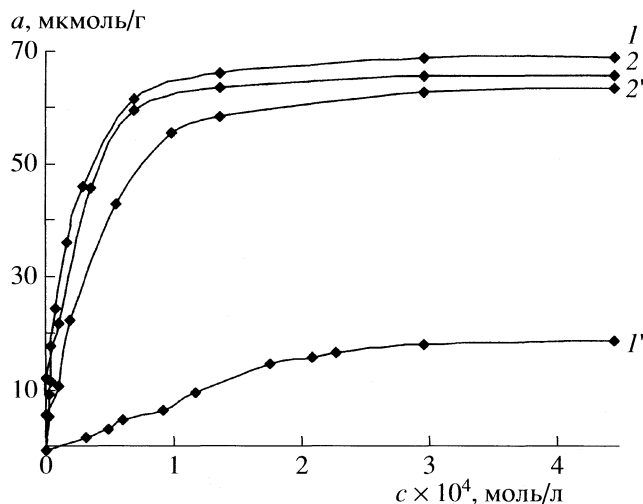


Рис. 3. Изотермы сорбции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на полимерах с отпечатками этого соединения (1, 2) и соответствующих полимерах сравнения (1', 2'), синтезированных с использованием различных растворителей; сорбенты: ПМО₃, ПС₃ (1, 1'); ПМО₅, ПС₅ (2, 2'). Условия см. рис. 1.

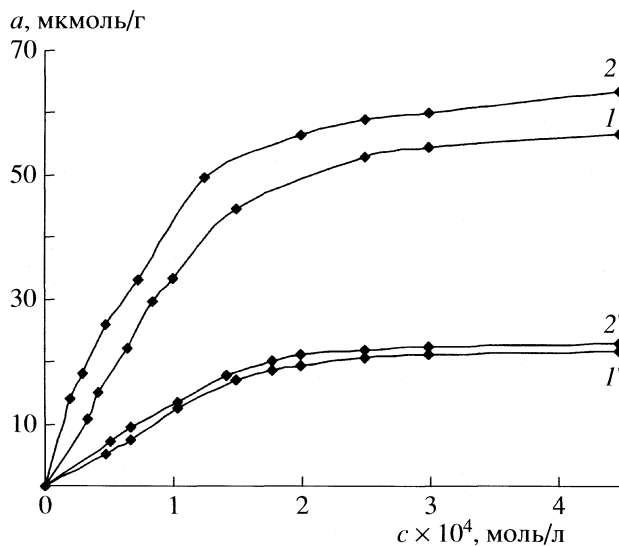


Рис. 4. Изотермы сорбции (RS)-1-*n*-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ола из воды на полимерах с отпечатками этих соединений (1, 2) и соответствующих полимерах сравнения (1', 2'), синтезированных с использованием различных растворителей; сорбенты: ПМО₇, ПС₇ (1, 1'); ПМО₈, ПС₈ (2, 2'). Условия см. рис. 1.

устойчивость ассоциата функциональный мономер – темплат должна изменяться при замене одного растворителя на другой.

Влияние растворителя на стадии синтеза ПМО изучено на примере пар полимеров с отпечатками

2,4-Д (ПМО₃/ПС₃ и ПМО₅/ПС₅), синтезированных в смеси метанола с водой (4:1) и чистом метаноле, а также пар полимеров с отпечатками RS (ПМО₇/ПС₇ и ПМО₈/ПС₈), синтезированных в смеси метанола с водой (4:1) и дихлорметане. Из

Таблица 3. Коэффициенты распределения (D) и значения импринтинг-факторов 2,4-дихлорфенокси-, 3,4-дихлорфеноксиуксусной кислот, 2,4-дихлорфенола, 2-хлорфенола, фенола, 4-хлорфенола, 3-хлорфенола на ПМО₃ и ПС₃ на основе акриламида

Вещество	D		IF
	ПМО ₃	ПС ₃	
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота	3000	87	34.5
3,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота	6100	396	15.4
2,4-Дихлорфенол	917	569	1.6
2-Хлорфенол	102	62	1.6
Фенол	125	64	1.9
4-Хлорфенол	774	247	3.1
3-Хлорфенол	610	345	1.8

Примечание. $c = 0.0001$ М, $c_{\text{HCl}} = 0.01$ М, $V = 5$ мл, $m_S = 40$ мг, $t = 60$ мин, $n = 3$, $P = 0.95$.

сравнения изотерм сорбции (рис. 3) и данных, приведенных в табл. 2, видно, что ПМО₃, синтезированный в водно-метанольной смеси, обладает значительно лучшей способностью распознавать молекулу-темплат, чем ПМО₅, синтезированный в среде чистого метанола: значения импринтинг-фактора уменьшаются от 34.5 (ПМО₃) до 11 (ПМО₅). Для полимеров с отпечатками более гидрофобного RS (рис. 4, табл. 2) эффективность и селективность увеличиваются при замене водно-метанольной смеси на дихлорметан.

Оценку селективности синтезированных полимеров проводили на примере пары полимеров ПМО₃/ПС₃ с отпечатками 2,4-Д. На этих полимерах в статическом режиме изучена сорбция 2,4-Д и некоторых структурно родственных соединений: 3,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, 2,4-дихлорфенола, 2- и 4-хлорфенола и фенола. Как видно из данных, приведенных в табл. 3, ПМО₃ лучше всего сорбирует то соединение, в присутствии которого он был синтезирован – 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту. Ближайший ана-

лог – 3,4-дихлорфеноксиуксусная кислота распознается несколько хуже, а другие соединения сорбируются примерно одинаково на ПМО и ПС.

Таким образом, проведенное исследование показало, что варьируя соотношения компонентов, природу растворителя на стадии синтеза ПМО, можно получать сорбенты, которые существенно различаются способностью к молекулярному распознаванию.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32639а) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andersson L.I. // J. Chromatogr. B. 2000. V. 745. P. 3.
2. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 902.
3. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. // Успехи биол. химии. 2006. Т. 46. С. 149.
4. Haupt K. // Analyst. 2001. V. 126. P. 747.
5. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 998.
6. Haupt K., Dzgoev A., Mosbach K. // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 628.
7. Surugiu I., Danielsson B., Ye L. et al. // Ibid. 2001. V. 73. P. 487.
8. Surugiu I., Ye L., Yilmaz E. et al. // Analyst. 2000. V. 125. P. 13.
9. Surugiu I., Svitel J., Ye L. et al. // Anal. Chem. 2001. V. 73. P. 4388.
10. Liang C., Peng H., Nie L., Yao S. // Fr. J. Anal. Chem. 2000. V. 367. P. 551.
11. Lanza F., Hall A.J., Sellergren B. et al. // Anal. Chim. Acta. 2001. 435. P. 91.
12. Andersson H.S., Karlsson J.G., Piletsky S.A. et al. // J. Chromatogr. A. 1999. 848. P. 39.
13. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Михайлик Ю.В., Клокова Е.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 3. С. 210.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА
“ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ”**

УДК 543.544

**ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФЕНИЛАЛКИЛАМИНОВ**

© 2009 г. В. В. Варфоломеева**, А. В. Терентьев*, А. К. Буряк**

*Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева

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

E-mail: varf2@ssau.ru

Молекулярно-статистическим методом определены термодинамические характеристики адсорбции для трех фенилалкиламинов на поверхности графитированной термической сажи (ГТС) при 300 К. Рассмотрено влияние внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) на конформацию исследованных молекул в сравнении с аналогичными по структуре *n*-алкилбензолами. Показано, что конформации рассматриваемых молекул могут влиять на хроматографическое удерживание. Установлено, что стабилизированные ВМВС конформационные изомеры фенилалкиламинов при адсорбции на ГТС сохраняют свою геометрическую структуру.

Хроматографическое поведение фенилалкиламинов во многом определяется их способностью к образованию внутримолекулярных водородных связей (ВМВС). Формирование в этих молекулах ВМВС влияет на геометрическую структуру и приводит к изменениям термодинамических характеристик адсорбции (ТХА). В представленной работе на примере молекул бензиламина, 2-фенилэтиламина, 3-фенилпропиламина с гибкими боковыми цепями рассмотрено влияние ВМВС на адсорбцию на поверхности графитированной термической сажи (ГТС). Благодаря однородной плоской поверхности ГТС является идеальным адсорбентом для разделения молекул, различающихся по геометрической структуре [1]. Сопоставление влияния ВМВС и водородной связи с поверхностью ГТС позволило провести теоретический анализ стабильности конформационных изомеров в адсорбированном состоянии, предполагая, что ВМВС стабилизирует неплоские конформации молекул [2, 3].

Из литературы известно [4, 5], что биологическая активность фенилалкиламинов во многом определяется водородными связями. Некоторые из рассмотренных соединений и их производные определяют в биологических объектах методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии [6]. Их хроматографическое удерживание так же зависит от конформации молекул. Вклад *N*–*H*...*π*-взаимодействия для молекул этих соединений выражается в изменении конформационных равновесий и влияет на порядок выхода из хроматографической колонки. В настоящей работе рассмотрен гомологический ряд фенилалкиламинов в которых длина углеводородной цепи определяет величину ВМВС и водородной связи с поверхностью ГТС.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для предсказания хроматографического поведения фенилалкиламинов с помощью автоматизированной вычислительной системы [7], основанной на молекулярно-статистической теории адсорбции [8], проведен расчет ТХА и, соответственно, хроматографических характеристик удерживания для всех возможных конформаций бензиламина, 2-фенилэтиламина, 3-фенилпропиламина, а также этилбензола, *n*-пропилбензола, *n*-бутилбензола, как молекул сравнения. Проведены расчеты ТХА для всех значений углов внутреннего вращения (τ_1 , τ_2 , τ_3) с шагом варьирования 1 град в автоматическом режиме.

Результатом расчетов являются зависимости термодинамических характеристик адсорбции от углов внутреннего вращения во всем диапазоне вероятных переходов из одного конформационного состояния в другое. Ранее [9] при описании влияния силового поля ГТС на конформацию молекул сравнивали величины ТХА только стабильных в газовой фазе и плоских, стабильных в адсорбированном состоянии, конформеров. Предлагаемые в настоящей работе схемы отражают возможность или невозможность преодоления барьеров внутреннего вращения под действием силового поля сорбента на всем пути конформационных превращений.

Расчет ТХА проведен, как описано в [8]. Значения параметров атом-атомных потенциалов (ААП) в форме потенциала Бакингема–Корнера [1] взяты из работ [1, 10, 11] и приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе отсутствуют экспериментальные данные по ТХА и рассчитанные на их основе

Таблица 1. Значения параметров атом-атомных потенциалов для взаимодействий различных атомов с атомом углерода ГТС

Элемент	Параметр ААП		
	C_6 , $\frac{\text{кДж м}^6}{\text{моль}}$	C_8 , $\frac{\text{кДж м}^8}{\text{моль}}$	B , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Водород	0.50	0.95	0.36
Углерод (sp^3)	1.39	2.15	1.89
Углерод (sp^2)	1.48	2.30	2.03
Азот	3.19	4.85	7.68

величины углов и барьеров внутреннего вращения для фенилалкиламинов. Опираясь на экспериментальные величины констант Генри [12] и рассчитанные барьеры вращения [13] для алкилбензолов, можно перейти к рассмотрению хроматографического поведения фенилалкиламинов.

Из работы [13] известно, что барьер вращения наиболее стабильного *анти*-конформера *n*-бутилбензола (рис. 1а) вокруг связи $C_{\text{ipso}}-C_{\alpha}$ равен 6.28 кДж/моль. Сравнивая это значение с разницей в теплотах адсорбции ($\Delta q = 14.51$ кДж/моль, $T = 300$ К), можно сделать предположение, что под действием силового поля ГТС концевая группа переходит в плоскость бензольного кольца. Расчет Δq для всех неплоских конформаций проводился относительно величины теплоты адсорбции плоской структуры молекулы соответствующего конформера.

Экспериментальное значение константы Генри, $\ln K_1 = 10.28$ [12], значительно ниже рассчитанной нами для плоской конформации, $\ln K_1 = 13.94$ (см. табл. 2).

При сравнении величины барьера вращения для угла внутреннего вращения τ_1 с Δq во всем диапазоне вращения (рис. 2а) видно, что в области 120 град наблюдается минимум в разнице теплоты адсорбции и барьер вращения не преодолевается (область А) даже с учетом тепловых флуктуаций ($kT = 2.5$ кДж/моль, $T = 300$ К), можно предполагать, что геометрическая структура стабильного *анти*-конформера сохраняется. Расчетное значение константы Генри для этой конформации ($\ln K_1 = 9.24$) близко к экспериментальному ($\Delta \ln K_1 = -1.04$).

Для другого стабильного конформера *n*-бутилбензола из рис. 2б видно, что изменения угла τ_1 до 180 град не происходит (аналогично *анти*-конформеру), однако при уменьшении угла до 22 град возможен переход в конформацию, близкую к плоской. Расчетное значение константы Генри для этой конформации $\ln K_1 = 11.68$ ($\Delta \ln K_1 = +1.40$). Учитывая изменение геометрии второго по стабильности конформера и ее сохранения для первого, можно предположить, что для их смеси $\ln K_1$ будет принимать промежуточное значение между $\ln K_1 = 9.24$ и $\ln K_1 = 11.68$, что согласуется с экспериментальным значением $\ln K_1 = 10.28$.

Аналогично рассмотрена возможность изменения стабильных конформаций этилбензола и *n*-пропилбензола под действием силового поля ГТС. Как и в случае с *n*-бутилбензолом, стабильная *анти*-форма *n*-пропилбензола сохраняет свою геометрию, а менее стабильная *гачи*-конформация изменяет τ_1 до 29 град. Молекула этилбензола в силовом поле ГТС сохраняет неплоскую конформацию. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментом (см. табл. 2).

С учетом полученных данных по алкилбензолам можно прогнозировать хроматографическое

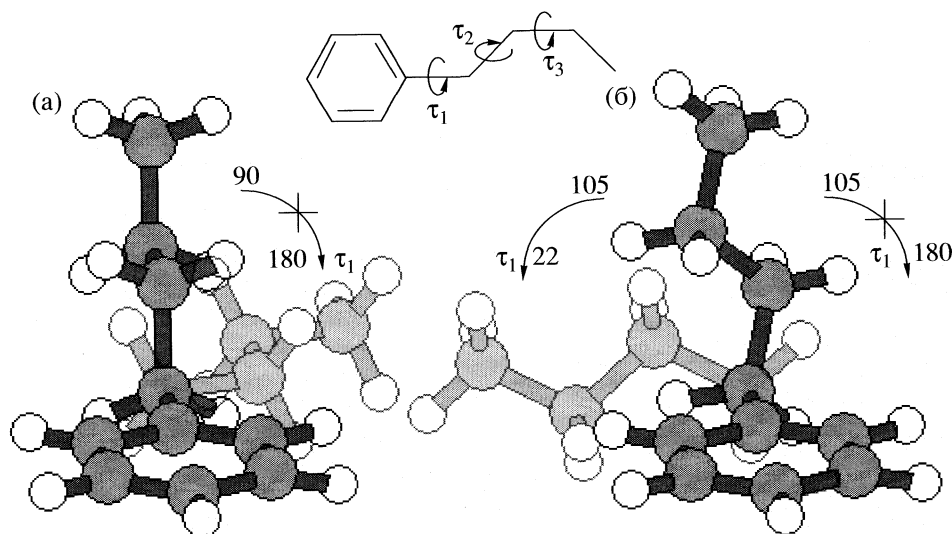


Рис. 1. Переход под действием силового поля ГТС в плоские конформации из наиболее стабильных форм [13] для *n*-бутилбензола; а – $\tau_1 = 90$ град, τ_2 и $\tau_3 = 180$ град; б – $\tau_1 = 105$ град, $\tau_2 = 294$ град, $\tau_3 = 180$ град.

Таблица 2. Углы внутреннего вращения (град), относительные энергии (кДж/моль) [13] и константы Генри (мкМ), рассчитанные для стабильных конформационных изомеров молекул *n*-алкилбензолов

Молекулы	τ_1	τ_2	τ_3	E_{rel}	$\Delta\tau_1$	$\ln K_1$ расч	$\ln K_1^*$	$\ln K_1$ эксп [12]	$\Delta \ln K_1$
Этилбензол	90			0		7.01	8.53	7.26	-0.25
<i>n</i> -Пропилбензол	90	180		0		8.76	11.30	8.86	-0.10
	105	295		2.586	29	7.40	9.49	8.86	+0.63
<i>n</i> -Бутилбензол	90	180	180	0		9.24	13.94	10.28	-1.04
	105	294	180	2.724	22	7.55	11.68	10.28	+1.40

Примечание. Величины $\ln K_1$ приведены для плоских и близких к плоским конформаций; $\Delta\tau_1$ – изменение τ_1 при адсорбции.

поведение фенилалкиламинов на ГТС. Из фенилалкиламинов особенный интерес представляет 2-фенилэтиламин, где ВМВС вносит весомый вклад в стабильность *гош*-конформеров [2, 14–17].

Конформация 2-фенилэтиламина исследовалась экспериментально с использованием микроволновой спектроскопии [2] и теоретически с помощью методов *ab initio* (HF, MP2, базисный набор 6-31G**) [14–17]. В этих работах определены наиболее стабильные конформационные изомеры (рис. 3).

Гош-конформации (I, II), в которых атом водорода аминогруппы развернут к ароматическому кольцу и образует с π -электронами ВМВС, являются самыми стабильными. *Гош*-форма на 4.65 кДж/моль энергетически выгоднее *анти*-формы. Расстояние ($r_{\text{H-}\pi}$) между атомом водорода и ближайшим атомом углерода в кольце ~ 2.6 Å. Энергия образования такой ВМВС составляет ~ 7 кДж/моль [2, 14]. Учитывая образование ВМВС с бензольным кольцом, можно предположить образование аналогичной

связи с полубесконечной решеткой графита. Длина такой межмолекулярной водородной связи (ММВС) в зависимости от конформации находится в диапазоне величин: $r_{\text{NH}\dots\text{ГТС}} \approx 2.3\text{--}2.9$ Å. Способность NH_2 -группы образовывать ММВС с π -электронами ГТС может увеличить значения константы Генри относительно рассчитанных значений $\ln K_1$ для конформации близкой к плоской.

Для конформационных изомеров молекулы 2-фенилэтиламина на ГТС определены термодинамические характеристики адсорбционного равновесия, при температуре 300 К. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Наиболее наглядно результаты варьирования торсионных углов τ_1 и τ_2 молекулы 2-фенилэтиламина можно представить в виде трехмерной диаграммы (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что молекула 2-фенилэтиламина в плоских и близких к плоским конформациях (III' и V') адсорбируется сильнее *анти*-кон-

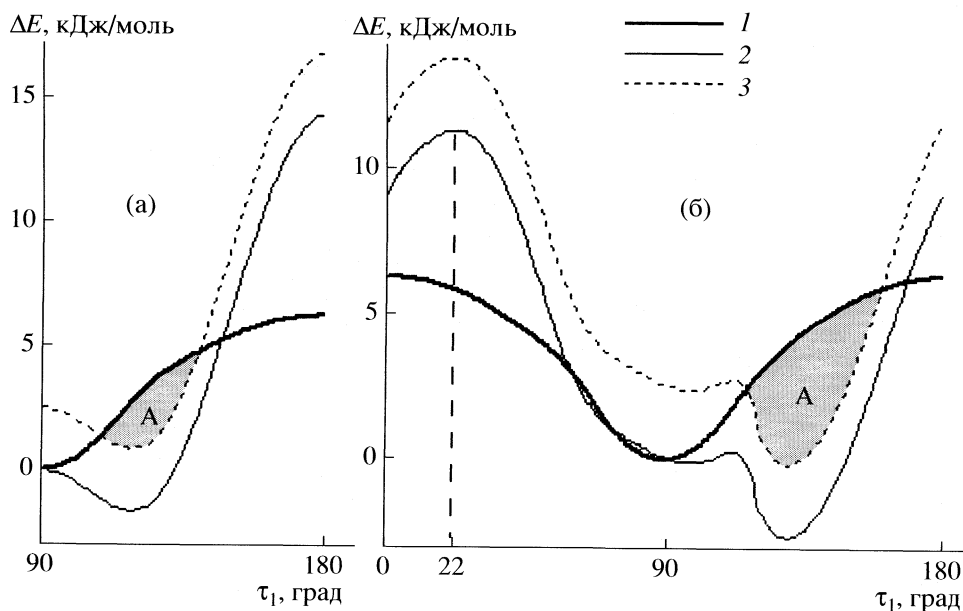


Рис. 2. Схема для сравнения величин барьеров вращения с величиной разности в теплотах адсорбции (Δq) молекулы *n*-бутилбензола; а – τ_2 и $\tau_3 = 180$ град; б – $\tau_2 = 294$ град, $\tau_3 = 180$ град; 1 – барьер вращения, 2 – теплота адсорбции, 3 – теплота адсорбции + kT . Остальные обозначения см. текст.

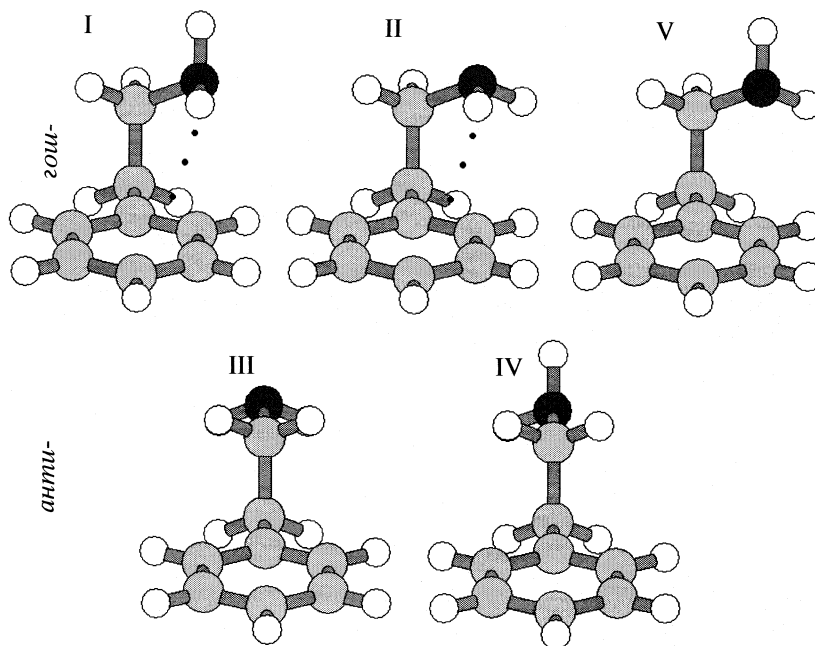


Рис. 3. Наиболее стабильные конформационные изомеры молекулы 2-фенилэтиламина: I, II – с ВМВС [14, 17]; III, IV, V – без ВМВС [14, 15]; $E_{\text{rel}} = 0.00$ (I), 0.16 (II), 4.65(III), 5.85(IV), 6.88 кДж/моль (V).

формеров (III, IV), которые, в свою очередь, адсорбируются сильнее *гош*-конформеров (I, II, V).

В работе [18] экспериментальное исследование *n*-пропилбензола (молекула, в которой нет никакой водородной связи между неполярной боковой цепью и бензольным кольцом) показало, что *гош*-конформер на 2.5 кДж/моль менее стабилен, чем *анти*-конформер. Эта разница в энергии сопоставима с разницей энергий между не образующими ВМВС *анти*- и *гош*- формами молекулы 2-фенилэтиламина. Поэтому можно принять, что барьеры вращения для данных конформаций вокруг связи $C_{\text{ipso}}-C_{\alpha}$ будут иметь близкие значения, что и в *n*-пропилбензоле (~6 кДж/моль) [13]. Для *гош*-конформаций (I, II) с ВМВС барьеры вращения увеличатся относительно конформации ее не образующей примерно на 7 кДж/моль (энергия ВМВС [2, 14]). За счет стабилизации ВМВС они сохраняют свою геометрию и, по-видимому, бу-

дут вносить больший вклад в значения ТХА (см. рис. 5). Как и в случае с *n*-пропилбензолом на ГТС *анти*-конформации (III, IV) 2-фенилэтиламина сохраняют свою геометрию, а *гош*-конформер (V) становится близким к плоскому (V').

В молекуле 3-фенилпропиламина, ВМВС в газовой фазе не образуется, как и в 3-фенилпропаноле [19], наиболее стабильные *анти*- (I) и *гош*- (II) конформации и барьер вращения вокруг связи $C_{\text{ipso}}-C_{\alpha}$, по-видимому, будут аналогичными *n*-бутилбензолу. Сопоставляя разницу в теплоте адсорбции и барьер вращения во всем интервале возможного перехода, можно предположить, что *анти*- конформер (I) сохранит свою геометрию в силовом поле адсорбента, а *гош*- конформер (II) изменит угол τ_1 до 31 град (II'). Расстояние $NH...ГТС$ для II' примерно 3.03 Å, это почти "граничное" условие образования водородной связи [20], поэтому ММВС NH_2 -группы с π -электрона-

Таблица 3. Значения относительных энергий [14], констант Генри, теплот адсорбции, расстояний между атомом водорода и бензольным кольцом и расстояний между атомом водорода и поверхностью ГТС для конформационных изомеров 2-фенилэтиламина, $T = 300$ К

Конформация	τ_1	τ_2	τ_3	E_{rel} , кДж/моль	$\ln K_1$ [мкм]	q , кДж/моль	$r_{NH...БК}$, Å	$r_{NH...ГТС}$, Å
I	84.4	61.0	292.8	0.00	7.99	55.5	2.64	—
II	80.0	59.7	60.9	0.16	7.91	55.8	2.67	—
III	87.7	180.0	60.0	4.65	9.47	59.1	4.12	—
IV	87.8	177.1	184.3	5.85	9.51	59.3	4.16	—
V	101.1	69.6	190.3	6.88	8.51	56.7	3.49	—
III'	180.0	180.0	60.0	—	12.08	67.4	—	2.30
V'	148.0	60.0	180.0	—	10.23	62.3	—	2.83

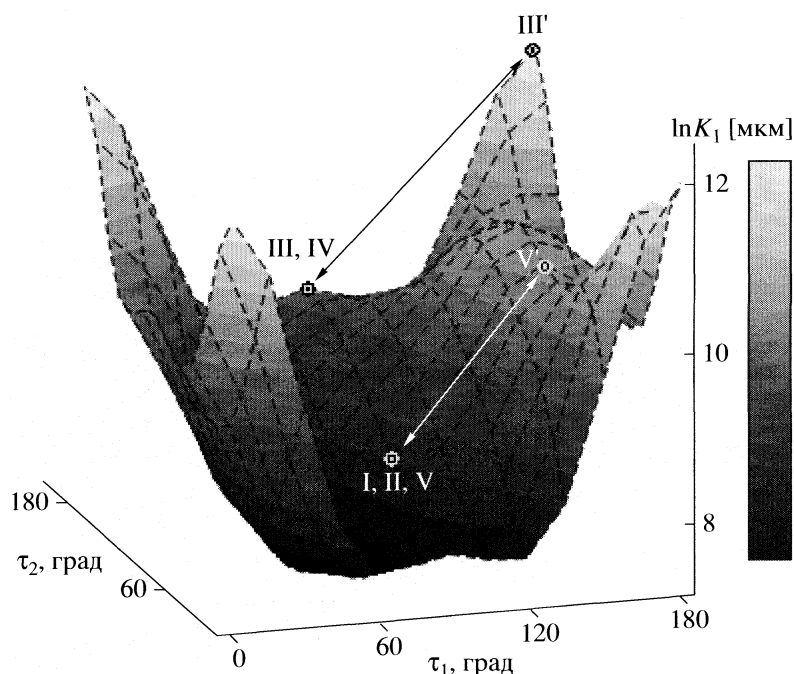


Рис. 4. Зависимость константы Генри от углов внутреннего вращения τ_1 и τ_2 молекулы 2-фенилэтиламина, $T = 300$ К.

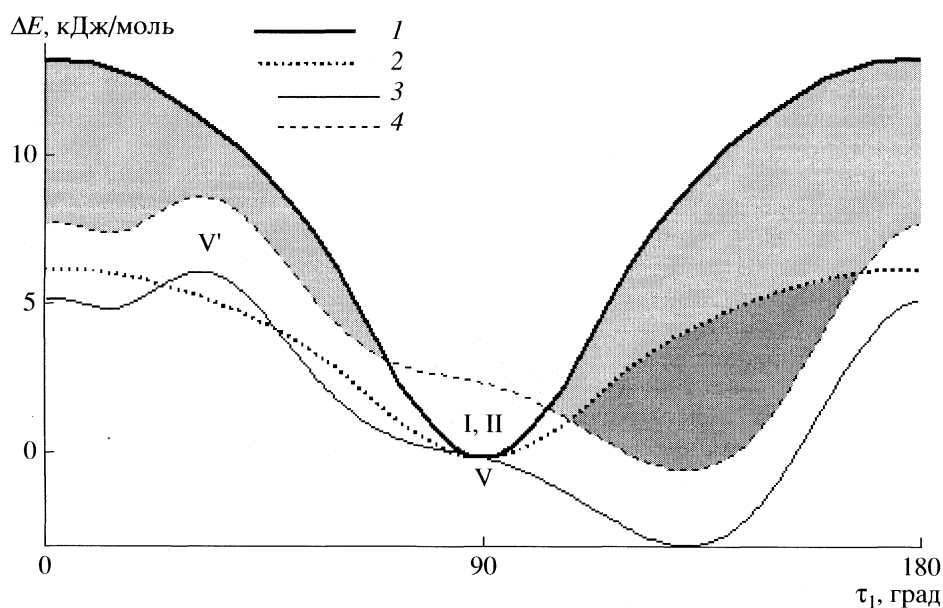


Рис. 5. Схема для сравнения величин барьеров вращения (для конформаций: с учетом ВМВС I, II; без ВМВС для V) с величиной разности в теплотах адсорбции (Δq) молекулы 2-фенилэтиламина; 1 – барьер вращения с ВМВС (I, II), 2 – барьер вращения без ВМВС (V), 3 – теплота адсорбции, 4 – теплота адсорбции + kT .

ми графита если и образуется, то очень слабая. В силовом поле ГТС будет находиться смесь конформеров (см. табл. 4) с большей долей молекул в *анти*-конформации (I).

В молекуле бензиламина в газовой фазе выделяют *анти*-конформер (I) с $\tau_1 = 90$ град и “скошенный” *гош*-конформер (II) с $\tau_1 = 30$ град [21], способный к образованию слабой ВМВС. Барьер враще-

ния молекулы этилбензола, не способной к образованию ВМВС, вокруг τ_1 равен ~ 3.8 кДж/моль [13, 22]. При сравнении с теплотой адсорбции во всем интервале перехода из *анти*-формы (I), в плоскую конформацию (I'), барьер вращения не преодолевается даже за счет тепловых флуктуаций (как и в случае с этилбензолом), и в силовом поле ГТС сохраняется неплюская геометрия. Барьер вращения, который необходимо преодолеть

Таблица 4. Углы внутреннего вращения, аналогичные углам в *n*-бутилбензоле [13], и рассчитанные значения констант Генри, теплот адсорбции, расстояний от водорода до бензольного кольца и расстояний от водорода до поверхности ГТС для конформационных изомеров 3-фенилпропиламина, $T = 300$ К

Конформация	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	$\ln K_1$ [мкМ]	q , кДж/моль	$r_{\text{NH...БК}}$, Å	$r_{\text{NH...ГТС}}$, Å
I	90.0	180.0	180.0	180.0	9.56	59.2	5.11	–
II	105.0	300.0	180.0	180.0	8.60	55.8	4.46	–
I'	180.0	180.0	180.0	180.0	14.79	75.2	–	2.91
II'	31.0	300.0	180.0	180.0	12.03	67.2	–	3.03

Таблица 5. Углы внутреннего вращения [21] и рассчитанные значения констант Генри, теплот адсорбции, расстояний от водорода до бензольного кольца и расстояний от водорода до поверхности ГТС для конформационных изомеров бензиламина, $T = 300$ К

Конформация	τ_1	τ_2	$\ln K_1$ [мкМ]	q , кДж/моль	$r_{\text{NH...БК}}$, Å	$r_{\text{NH...ГТС}}$, Å
I	90.0	60.0	7.68	55.3	2.70	–
II	30.1	163.7	8.15	55.6	2.58	–
I'	0.0	60.0	9.32	59.6	–	2.83
II'	0.0	180.0	9.37	59.8	–	2.80

для перехода из *gauche*- формы (II) в плоскую (II'), значительно меньше, барьера I–I', так как необходимо осуществить вращение вокруг τ_1 не на 90, а на 30 град. Энергия ВМВС для молекулы бензиламина неизвестна, но, опираясь на величину энергии ВМВС в молекуле бензилового спирта, равную 2.71 кДж/моль [9] и учитывая электроакцепторные способности ОН- и NH₂-групп [20], можно предположить, что в молекуле бензиламина энергия ВМВС будет слабее, чем в бензиловом спирте. При переходе из конформации II в II' теплота адсорбции возрастает во всем диапазоне. Под влиянием силового поля сорбента ВМВС разрушается и *gauche*- конформер становится плоским (см. табл. 5). NH₂-группа бензиламина в плоской конформации II' может образовать ММВС с π -электронами сорбента ($r_{\text{NH...ГТС}} = 2.80$ Å). В этом случае константа Генри будет больше рассчитанного значения для этой конформации.

Полученные результаты позволяют предполагать, что ВМВС может стабилизировать неплоскую конформацию для 2-фенилэтиламина, не только в газовой фазе, но и в адсорбированном состоянии. Для бензиламина и 3-фенилпропиламина адсорбция на ГТС препятствует образованию ВМВС и стабилизирует плоские конформации молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
2. Godfrey P. D., Jorissen R. N., Brown R. D. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 7621.
3. Илиц Э., Аллинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М.: Мир, 1969. 592 с.
4. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: Медицина, 1991. 528 с.
5. Yao J., Im H.S., Foltin M., Bernstein E.R. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 6197.
6. Токсикологическая химия / Под ред. Т.В. Плетнёвой М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005. 512 с.
7. Зеленко Л.С., Варфоломеева В.В., Кузнецов В.Ю. и др. // Вестн. СГАУ. 2008. № 1. С. 199.
8. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
9. Варфоломеева В.В., Терентьев А.В., Буряк А.К. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1033.
10. Буряк А.К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 788.
11. Бобылева М.С., Дементьева Л.А., Киселёв А.В., Куликов Н.С. // Докл. АН. 1985. Т. 283. № 6. С. 1390.
12. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S. // Chromatographia. 1979. V. 12. № 12. P. 799.
13. Speybroeck V.V., Neck D.V., Waroquier M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 10939.
14. Dickinson J.A., Hockridge M.R., Kroemer R.T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2622.
15. Godfrey P.D., Hatherley L.D., Brown R.D. // Ibid. 1995. V. 117. P. 8204.
16. Martinez S.J., Alfano J.C., Levy D.N. // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 158. P. 82.
17. Hockridge M.R., Robertson E.G. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 3618.
18. Dickinson J.A., Hockridge M.R., Kroemer R.T. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 1467.
19. Guchhait N., Eda T., Mikami N. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 5705.
20. Терентьев В.А. Термодинамика донорно-акцепторной связи. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1981. 277 с.
21. Li S., Bernstein E.R., Seeman J.L. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 8808.
22. Kiselev A.V., Poskus D.P., Grumadas A.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. V. 75. № 6. P. 1287.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.75, 538.9

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ИОНОМ МАГНИЯ В ВОДЕ: РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2009 г. Ф. В. Григорьев*, **, А. Ю. Головачева**, А. Н. Романов*,
О. А. Кондакова*, В. Б. Сулимов*, **

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

Научно-исследовательский вычислительный центр

**ООО “Виктори Фармасетикл”, Москва

E-mail: olga.kondakova@srcc.msu.ru

Поступила в редакцию 16.01.2008 г.

Проведен расчет энергии Гиббса (ΔG_b) формирования комплексов органических молекул с ионом Mg^{2+} в воде на основе двухстадийной схемы для реакции формирования комплекса. Установлено, что первая стадия рассматривает перенос лиганда из бесконечности во вторую координационную сферу иона Mg^{2+} , вторая – разрыв координационных связей между молекулами воды и ионом Mg^{2+} и их образование между лигандом и ионом Mg^{2+} . При расчете вклада в ΔG_b от первой стадии реакции лиганд рассмотрен как твердое тело, обладающее зарядом или дипольным моментом (в случае нейтрального лиганда). Вклад в ΔG_b от второй стадии реакции рассчитан с использованием квантово-химического моделирования. Сделан вывод, что основной вклад в ΔG_b обусловлен изменением внутренней энергии комплекса в результате разрыва/образования координационных связей, а также изменением электростатической составляющей энергии Гиббса взаимодействия иона магния и молекулы с водой при образовании ими комплекса; вклад от неполярной составляющей взаимодействия комплекса с водой относительно мал. Установлено, что существенное значение также имеет аккуратный расчет вклада в ΔG_b от колебательных степеней свободы.

Предсказание способности органических молекул (лигандов) формировать комплекс с катионом металла (или с другой молекулой, содержащей катион) имеет значение во многих приложениях – в частности, при поиске ингибиторов металлопротеинов (HIV-1 интегразы, матричные металлопротеазы, РНК-синтаза), определении структуры и устойчивости комплексов типа гость–хозяин и др. При формировании металлорганических комплексов в воде происходит разрыв координационных связей катиона с молекулами воды и образование координационных (или хелатных в случае полиденатности лиганда) связей между лигандом и катионом. Структура второй и последующих сольватных оболочек лиганда и катиона также может изменяться при формировании комплекса. Кроме того, необходимо учитывать уменьшение доступного для компонентов комплекса объема конфигурационного пространства в связанном состоянии по сравнению со свободным состоянием.

Количественно способность лиганда формировать комплекс с ионом металла характеризуется энергией Гиббса образования комплекса (ΔG_b), при расчете которой необходимо учитывать все описанные выше эффекты. Поскольку формирование металлорганических комплексов сопровождается разрывом/образованием химических свя-

зей, методика расчета ΔG_b должна включать в себя моделирование методами квантовой химии, уровень которого во многом будет определять точность предсказания.

В настоящее время в литературе имеется определенный материал по моделированию геометрических и термодинамических характеристик растворенных в воде катионов металлов и их комплексов с малыми молекулами. Экспериментальные данные содержатся в работах [1–9].

В [10] проводилось исследование последовательного присоединения воды к катионам Mg^{2+} , Ca^{2+} , Be^{2+} и Zn^{2+} методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP с использованием базисов LANL2DZ и 6-311 + G(2d, 2p). Для иона Mg^{2+} рассчитанная длина координационных связей в кластерах иона металла с молекулами воды согласуется с экспериментальными данными в пределах 0.005 Å для первой координационной сферы и 0.01 Å для второй. На примере иона Ca^{2+} показано, что изменение длины связи на 0.01 Å при варьировании базиса оказывает относительно слабое влияние на энергию взаимодействия иона с водой, которая изменяется менее чем на 0.2 ккал/моль в пересчете на одну молекулу воды. В [11] изучались комплексы одно- и двухзарядных ионов с водой, фор-

мальдегидом и аммиаком в приближении DFT B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) и с меньшими базисами. Электронная корреляция учитывалась в рамках теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка MP2 и метода связанных кластеров CCSD(T). Для иона Mg^{2+} исследовалась сходимость оценок длины связи $Mg^{2+}-O$ при варьировании базиса.

Получено, что при переходе от базиса среднего размера 6-311G(d, p) к 6-311++G(3df, 3pd) (через ряд промежуточных базисов) длина связи уменьшается менее чем на 0.03 Å. Для катионов Li^+ , K^+ , Na^+ проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных величин энтальпии присоединения одной молекулы воды ΔH_{298} . Наилучшее согласие с экспериментом (в пределах 1 ккал/моль) получено на уровне MP2/6-311++G(3df, 3pd) и DFT B3LYP/6-311++G(3df, 3pd), причем в последнем случае для Na^+ величина ΔH_{298} недооценивается на 2 ккал/моль. Метод CCSD(T) с этими базисами систематически недооценивает ΔH_{298} на 2–3 ккал/моль.

Реакция переноса протона $M^{2+}(H_2O)_2 \rightarrow (MOH)^+ + (H_3O)^+$ ($M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$) исследовалась в [12] в приближении DFT B3LYP/6-311 + G(3df, 3pd). Энергия диссоциации $D(Mg^{2+}-OH)$ совпала с экспериментальной величиной в пределах погрешности последней (~5 ккал/моль).

Метод квантовой молекулярной динамики в приближении функционала плотности использовался для изучения гидратации иона магния в работах [13–17]. Большие вычислительные ресурсы, необходимые для моделирования в рамках этого подхода, ограничивают число молекул воды в ячейке, которое, как правило, не превышает 128. При этом исследуется структура первой и второй сольватных оболочек, рассчитывается подвижность ионов и коэффициент диффузии, которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными величинами.

Квантово-химическое моделирование комплексов малых молекул с катионами металлов проводилось в работах [18–20]. В [18] свойства комплексов ионов Li^+ , Na^+ и Mg^{2+} с формальдегидом, муравьиной кислотой, формамидом моделировались в вакууме, методами DFT B3LYP/6-31G* и MP2/6-31G*. Показано, что энергия образования комплекса в рамках метода MP2 на ~4–6% больше, чем рассчитанная методом DFT B3LYP. Геометрические характеристики комплексов близки к экспериментальным. В [19] рассчитывались термодинамические величины образования комплексов малых органических молекул, в том числе фосфоранов, с одним и двумя ионами магния и исследовались геометрические характеристики этих комплексов. Расчеты в приближении DFT B3LYP/6-311++G(3df, 2p) проводились как в газовой фазе, так и с применением моделей растворителей PCM и COSMO [21] для молекул воды, не входящих в

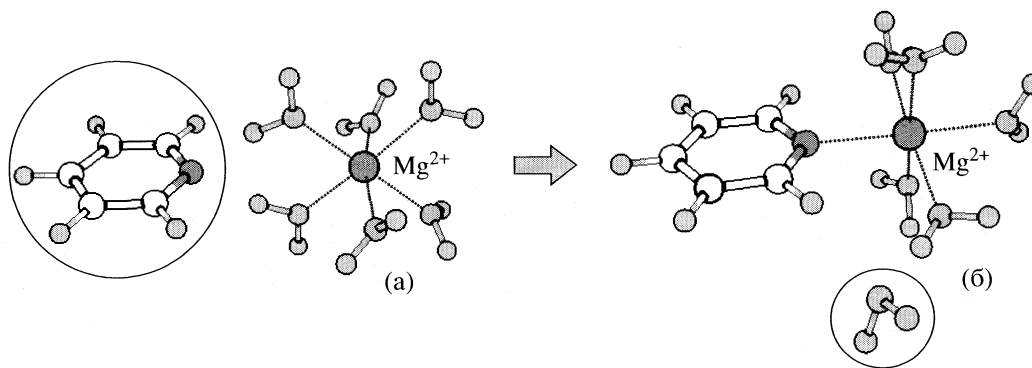
первую координационную сферу. Получено, что бидентатные комплексы прочнее, чем монодентатные, причем отрицательно заряженные лиганды связываются с ионом магния сильнее. Отмечено, что различие между величинами ΔG_b , вычисленными с использованием PCM и COSMO, достигало 10 ккал/моль. Авторы объясняют такое различие недостатками неявной модели воды.

Оригинальная методика расчета энергии Гиббса образования комплексов малых органических молекул с катионами металлов в воде изложена в [20]. Реакция образования комплекса разбита на две стадии, первая из которых представляет собой перенос лиганда из бесконечности во вторую координационную сферу катиона, а вторая – образование координационной связи между лигандом и катионом, сопровождаемое перемещением молекулы воды из первой координационной сферы катиона во вторую. При этом квантовохимическое моделирование используется только при расчете изменения свободной энергии второй стадии реакции, что позволяет уменьшить погрешность, обусловленную использованием неявных моделей воды. Эта методика применена авторами для изучения комплексов лигандов с ионом цинка. Оптимизация геометрии проводилась методом Хартри–Фока (HF) с оригинальным базисом, электронная корреляция учитывалась также в рамках MP2 при оптимизированной методом HF геометрии. Различие рассчитанных и экспериментальных величин ΔG_b для двухстадийной схемы находится в пределах 1 ккал/моль. Это различие возрастает до 2–3 ккал/моль, если при расчете ΔG_b применяется традиционная схема, в рамках которой изменение свободной энергии взаимодействия молекул с водой при образовании комплекса рассчитывается с использованием PCM – модели растворителя как $G_{PCM}(AB) - G_{PCM}(B) - G_{PCM}(A)$, где $G_{PCM}(AB)$, $G_{PCM}(B)$, $G_{PCM}(A)$ – величины энергии Гиббса взаимодействия с водой комплекса AB и исходных компонентов A и B.

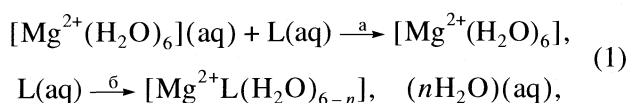
В настоящей работе проведен расчет ΔG_b для ряда комплексов малых органических молекул с ионом Mg^{2+} . Расчет проводился по двухстадийной схеме, близкой к изложенной в [20] с некоторыми изменениями, которые обсуждаются ниже. Экспериментальные величины ΔG_b для моделируемых комплексов взяты из базы данных NIST (National Institute of Standards and Technology) [22].

Стадии реакции образования комплекса $Mg^{2+}L$

Как следует из накопленного в литературе к настоящему моменту опыта моделирования гидратации катионов металла и их комплексов с малыми органическими молекулами, оптимальным способом учета растворителя является использование смешанных моделей воды (см., например [23]). В таких моделях те молекулы, которые наиболее важны в данной реакции, учитываются яв-



ным образом, в то время как остальные описываются с помощью неявных моделей, например, РСМ. Однако при таком подходе может возникнуть погрешность, обусловленная неточностью неявных моделей [19, 20] (см. выше). В [20] предложен подход, позволяющий минимизировать эту погрешность путем разбиения реакции формирования комплекса $Mg^{2+}L$ на две стадии:



где L – лиганд, n – число координационных связей, которые лиганд может образовать с ионом магния, (aq) – молекулы воды, рассматриваемые в рамках неявной модели, молекулы за квадратными скобками находятся за пределами первой координационной сферы (КС).

Стадия (а) означает перевод лиганда из произвольной точки объема во вторую КС комплекса $Mg^{2+}(H_2O)_6$, в котором шесть молекул воды (первая КС) образуют координационные связи с ионом магния. На стадии (б) лиганд, первоначально находящийся во второй КС после стадии (а) (схема а) замещает n молекул воды в первой КС, которые занимают место лиганда во второй КС (схема б) (молекулы во второй координационной сфере обведены овалом).

Энергия Гиббса ΔG_{bcalc} формирования комплекса иона магния Mg^{2+} с органическими молекулами в воде вычисляется как

$$\Delta G_{bcalc} = \Delta G_{(a)} + \Delta G_{(b)}, \quad (2)$$

где $\Delta G_{(a)}$ и $\Delta G_{(b)}$ – энергии Гиббса стадий (а) и (б) соответственно.

Квантово-химическое моделирование с неявной моделью воды РСМ используется только на второй стадии, когда лиганд и молекула воды (или несколько молекул в случае полидентатности лиганда) меняются местами – переходят из первой КС во вторую. При этом изменение формы и площади поверхности, на которой индуцируются заряды (приближение РСМ и COSMO) относительно невелико, а полный заряд комплекса, помещенно-

го внутрь ограниченного поверхностью объема, и вовсе остается неизменным. В то же время в рамках традиционной методики вклад в энергию Гиббса от эффектов, учитываемых с помощью РСМ, будет определяться как $G_{PCM}(Mg^{2+}L(H_2O)_6) - G_{PCM}(Mg^{2+}(H_2O)_6) - G_{PCM}(L)$. В случае заряженных лигандов заряды каждого из трех компонентов, входящих в эту разность, будут отличаться, равно как и форма и площадь поверхности, вокруг конечного продукта реакции $Mg^{2+}L(H_2O)_6$ и исходных реагентов $Mg^{2+}(H_2O)_6$ и L . В этих условиях погрешность, обусловленная использованием неявной модели воды, возрастает по сравнению со схемой, описанной выше. Более детально способы расчета $\Delta G_{(a), (b)}$ описаны ниже.

Расчет энергии Гиббса стадии (а) реакции образования комплекса

На стадии (а) учитывается вклад в энергию Гиббса ΔG_{bcalc} , обусловленный ограничением доступного для лиганда фазового пространства. В ряде работ [20, 24, 25] величина ΔG_{bcalc} вычисляется с использованием уравнения Фосса [26] для константы связывания сферически симметричных ионов в диэлектрической среде с проницаемостью ϵ . Мы используем более общий подход, позволяющий рассмотреть также случай взаимодействия иона с нейтральной молекулой, в рамках которого уравнение Фосса выводится как частный случай.

На этой стадии лиганд рассматривается как твердое тело, обладающее зарядом или дипольным моментом (в случае нейтральных лигандов). При расчете $\Delta G_{(a)}$ мы будем опираться на общее выражение для энергии Гиббса образования комплекса АВ из компонентов А и В в приближении слабого раствора (см. приложение):

$$\Delta G_{(a)} = \Delta(\Delta G_{AB}) - RT \ln V N_0, \quad (3)$$

где V , N_0 – объем системы и число Авогадро соответственно.

Первое слагаемое в правой части (3) можно переписать как

$$\Delta(\Delta G_{AB}) = -RT \ln \left(\frac{\int_{AB} \exp(-\beta U_{AB}) d\Gamma_{AB}}{\int \exp(-\beta U_A) (d\Gamma_A) \int \exp(-\beta U_B) d\Gamma_B} \right) =$$

$$= -RT \ln \left(\frac{\int_{A-B} \exp(-\beta U_{AB}) d\Gamma_{A-B}}{V \exp(-\beta(U_A + U_B))} \right), \quad (4)$$

где $\beta = 1/k_B T$, интегрирование ведется по всем координатам компонентов А и В ($d\Gamma_A$, $d\Gamma_B$), комплекса АВ ($d\Gamma_{AB}$) и по относительным координатам комплекса АВ (в пределах, где компоненты А и В образуют комплекс) $d\Gamma_{A-B}$. В (4) использовано отсутствие зависимости $U_{A,B}$ от внутренних координат в рамках выбранного приближения. Следуя [26], предположим, что U_{AB} не меняется при $r_{AB} < a$, где a – расстояние, на котором ион магния и лиганд образуют комплекс. Тогда из (4) получаем:

$$\int_{A-B} \exp(-\beta U_{AB}) (d\Gamma_{A-B}) / V \exp(-\beta(U_A + U_B)) =$$

$$= \frac{4\pi a^3}{3V} \exp(-\beta(U_{AB}(a) - (U_A + U_B))). \quad (5)$$

Учитывая, что заряды компонентов комплекса q_A и q_B взаимодействуют друг с другом в диэлектрике с проницаемостью ϵ как $q_A q_B / \epsilon r_{AB}$, из (3) и (5) получаем:

$$\Delta G_{(a)} = -RT \ln \frac{4\pi N_0 a^3 \exp(-\beta q_A q_B / \epsilon a)}{3}. \quad (6)$$

Отсюда при комнатной температуре в воде как растворителе получаем:

$$\Delta G_{(a)}, \text{ (ккал/моль)} = \frac{N_0 q_A q_B}{\epsilon a} -$$

$$- RT \ln 2.52 \times 10^{-3} a^3 = \frac{4.1 Z_A Z_B}{a} -$$

$$- 0.59 \ln 2.52 \times 10^{-3} a^3,$$

что соответствует выражению для константы связывания, приведенному в [26] и используемому в [20, 24, 25] (величина a в (7) в Å, Z_A , Z_B – величины зарядов ионов в единицах элементарного заряда).

Для иона Mg^{2+} величина $Z_A = +2$, и если принять $a \cong 4$ Å (что соответствует расстоянию от центра лиганда, находящегося во второй координационной сфере, до иона магния), то получим:

$$\Delta G_{(a)} = (2.1 Z_B + 1.1) \text{ ккал/моль}. \quad (8)$$

Рассмотрим случай образования комплекса иона магния с нейтральным лигандом с дипольным моментом d_B . Энергия взаимодействия молекулы и иона дается выражением:

$$W = \frac{q_A d_B \cos \alpha}{\epsilon r^2}. \quad (9)$$

Среднее значение косинуса угла $\langle \cos \alpha \rangle$ получаем в результате усреднения по возможным ориентациям:

$$\langle \cos \alpha \rangle = \frac{\int_0^\pi \sin \alpha \cos \alpha \exp(-x \cos \alpha) d\alpha}{\int_0^\pi \cos \alpha \exp(-x \cos \alpha) d\alpha} = \text{cth} x - \frac{1}{x},$$

где $x = \frac{\beta q_A d_B}{\epsilon r^2} = \frac{10.8 Z_A D_B}{r^2}$, $Z_A = Z_{Mg} = +2$, D_B – дипольный момент молекулы, измеряется в еÅ, где

e – элементарный заряд. Если принять, как и в предыдущем случае, $a \cong 4$ Å, а $D_B \cong 0.5$, то $x = 0.68$, $\langle \cos \alpha \rangle = 0.22$. Тогда

$$\Delta G_{(a)} = \frac{0.9Z_A D_B}{a^2} - 0.59 \ln 2.52 \times 10^{-3} a^3 =$$

$$= 1.0 \text{ ккал/моль.} \quad (10)$$

При этом основной вклад в (10) дает второе слагаемое, имеющее энтропийный характер, в то время как первое слагаемое в (10), в котором содержится зависимость от дипольного момента, не превышает нескольких сотых долей ккал/моль.

Таким образом, в случае взаимодействия иона с молекулой, обладающей дипольным моментом, энтальпийная составляющая невелика, и $\Delta G_{(a)} \cong \cong 1$ ккал/моль определяется изменением энтропии при образовании комплекса. Зависимостью $\Delta G_{(a)}$ от дипольного момента можно пренебречь. Для отрицательно заряженного лиганда $\Delta G_{(a)}$, рассчитанная по (8), будет отрицательной и существенно зависящей от заряда лиганда величиной.

Методика расчета $\Delta G_{(6)}$

На стадии (б) для расчета изменения энергии Гиббса $\Delta G_{(6)}$ при переходе лиганда из второй КС в первую используется следующее представление:

$$\Delta G_{(6)} = \Delta E_0 + \Delta G_{\text{PCM}} + \Delta G_{\text{vib, tr}} + \Delta G_{\text{cav}} +$$

$$+ \Delta G_{\text{non-polar}} + \Delta E_{\text{rel}}. \quad (11)$$

Выражение (11) отличается от используемого для расчета $\Delta G_{(6)}$ в [20] тремя дополнительными слагаемыми – ΔG_{cav} , $\Delta G_{\text{non-polar}}$ и ΔE_{rel} (смысл см. ниже). Каждое слагаемое (за исключением ΔE_{rel}) вычисляется как разность соответствующих величин для продуктов и исходных веществ на стадии (б).

Компоненты в выражении (11) имеют следующий смысл.

Сумма $\Delta E_0 + \Delta G_{\text{PCM}}$ представляет собой изменение полной энергии кластера, состоящего из иона магния, лиганда и шести молекул воды, окруженного поверхностью с индуцированными зарядами (приближение PCM); ΔE_0 – изменение внутренней энергии кластера, $E_0 = \langle \Psi^* | H_0 | \Psi \rangle$, где Ψ – волновая функция основного состояния, H_0 – вакуумный гамильтониан; ΔG_{PCM} – изменение энергии Гиббса взаимодействия кластера с зарядами, индуцированными на поверхности, рассчитывается в рамках приближения PCM; ΔG_{cav} – изменение энергии Гиббса кавитации, рассчитывается в соответствии с развитой нами методикой [27, 28] как $\Delta G_{\text{cav}}^V = \chi V$, где V – объем полости в $\text{\AA}^3$, ограниченный поверхностью, доступной растворителю (solvent accessible surface, SAS), создаваемой молекулой в воде, $\chi = 0.0389 \text{ \AA}^{-3} \text{ ккал/моль}$ – эмпирический ко-

эффициент, определенный по результатам расчета энергии Гиббса кавитации методом Монте-Карло для тестового набора органических молекул; $\Delta G_{\text{non-polar}}$ – изменение неполярной составляющей энергии Гиббса взаимодействия кластера с неявной водой, $\Delta G_{\text{non-polar}} = -0.032 - 0.077S$ (S – площадь SAS в $\text{\AA}^2$) [29]; $\Delta G_{\text{vib, tr}}$ – вклад в изменение энергии Гиббса от колебательных, вращательных и поступательных степеней свободы молекул, входящих в состав кластера – вычисляется в приближении “жесткий волчок” – совокупность невзаимодействующих гармонических осцилляторов и идеального газа [30], частоты определяются по результатам квантово-химического моделирования. Энергия нулевых колебаний также учитывается в приближении гармонических осцилляторов.

Слагаемое ΔE_{rel} учитывает релаксацию внутренней геометрии молекул воды, находящихся в первой КС иона магния, после удаления лиганда из второй КС на бесконечность (стадия (а)). Как показали результаты предварительно проведенных расчетов по оптимизации комплексов с отрицательно заряженными лигандами во второй КС, длины связи ОН мостиковых молекул воды, имеющих как координационную связь с ионом Mg^{2+} , так и водородную связь с отрицательно заряженным атомом полярного лиганда, на несколько сотых $\text{\AA}$ превышает равновесную. Соответственно, при переносе лиганда на бесконечность, внутренняя геометрия молекул воды релаксирует. Энергетический эффект процесса рассчитывается как

$$\Delta E_{\text{rel}} = E_{\text{water}} \times$$

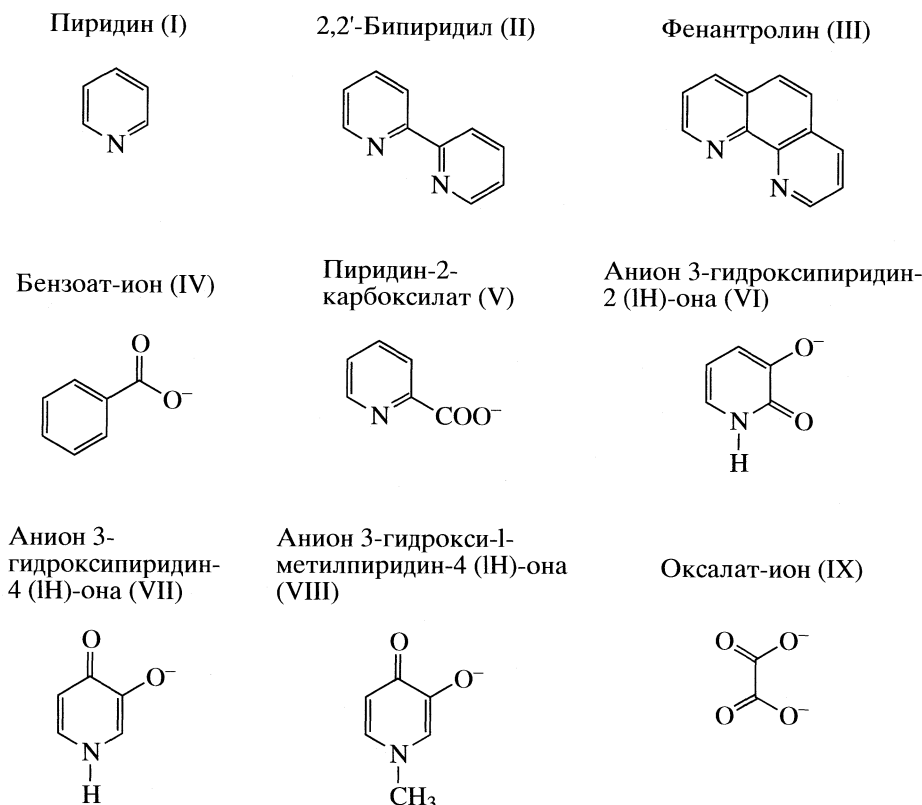
$$\times ([\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6], \text{L}(\text{aq})) - E_{\text{water}}([\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]),$$

где $E_{\text{water}}([\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6], \text{L}(\text{aq}))$, $E_{\text{water}}([\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6])$ – внутренняя энергия шести молекул воды в оптимизированной геометрии с лигандом во второй КС и в оптимизированной геометрии без лиганда соответственно. Оптимизация геометрии лиганда дает незначительный вклад в энергию релаксации.

Квантовохимические расчеты проводились с использованием программного комплекса PC GAMESS [31] на вычислительном кластере НИВЦ МГУ [32], вычислительном комплексе МВЦ [33], а также на суперкомпьютере Cyberia [34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты ΔG_{bcalc} проведены для девяти комплексов, отобранных из базы данных NIST [22]. Лиганды, образующие комплексы, представлены ниже:



При отборе лигандов мы руководствовались следующими соображениями. Во-первых, атомы лиганда, участвующие в образовании координационных связей с ионом Mg^{2+} , должны определяться однозначно исходя из химического состава лиганда и его структуры, поскольку база данных NIST не содержит информации о геометрической конфигурации комплексов. Во-вторых, для проверки разрабатываемой методики расчета энергии Гиббса связывания важно, чтобы в моделируемом наборе были как относительно близкие по структуре, размерам и мотивам связывания с ионом Mg^{2+} лиганды, так и различные. Кроме того, необходимо принимать во внимание значительные требования к вычислительным ресурсам при неэмпирическом моделировании и вытекающие отсюда ограничения на размер лигандов.

При выборе уровня квантово-химического моделирования мы использовали два базисных набора: 6-31G** и *cc-pVTZ* и два уровня учета электронной корреляции: метод функционала плотности с функционалом B3LYP [35–37] и второй порядок теории возмущений MP2 [38]. Проверка выбранных уровней моделирования проводилась путем сравнения рассчитанных и эксперименталь-

ных значений энтальпии и энергии Гиббса присоединения молекул воды к иону магния в вакууме:

$$\Delta G_n = G_{n+1}(Mg(H_2O)_{n+1}^{2+}) - G_n(Mg(H_2O)_n^{2+}) - G(H_2O), \quad (12)$$

где G_n – энергия Гиббса комплекса иона магния с n молекулами воды, рассчитываемая как $G_n = E_{0n} + G_{vib, tr}$ (где E_{0n} – полная энергия кластера, $G_{vib, tr}$ – вклад в энергию Гиббса от колебательных, вращательных и поступательных степеней свободы кластера). Аналогичное выражение может быть написано для изменения энтальпии ΔH_n . Экспериментальные данные доступны, начиная с $n = 6$ [39].

Геометрия комплексов $Mg(H_2O)_n^{2+}$ оптимизировалась на уровнях B3LYP/6-31G**, MP2/6-31G** и B3LYP/*cc-pVTZ*. Полученные геометрические характеристики комплексов соответствуют экспериментальным данным и результатам известных расчетов [10, 11]. Шесть молекул в октаэдрической конфигурации формируют первую сольватную оболочку, седьмая и восьмая молекулы располагаются во второй оболочке, образуя водородные связи с двумя молекулами воды из первой сольватной оболочки. Оптимизированные длины координационных связей составляют 2.099 ± 0.001 Å в приближении B3LYP/6-31G** и 2.098 ± 0.001 Å в приближении B3LYP/*cc-pVTZ*.

Таблица 1. Рассчитанные изменения энергии Гиббса ΔG_n и энтальпии ΔH_n в результате присоединения n -ой молекулы воды к кластеру $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ и их компоненты (ккал/моль)

Метод	$-\Delta E_0$	$\Delta H_{\text{vib, tr}}$	$\Delta G_{\text{vib, tr}}$	$-\Delta H_n$	$-\Delta G_n$	ΔH_{exp}	ΔG_{exp}
$n = 6$							
QM1	33.1	3.8	14.3	29.3	18.8	-24.6	-16.0
QM2	35.2			31.4	20.9		
QM3	29.6			25.8	15.3		
QM4	32.5			28.7	18.2		
QM5	35.2	4.0	14.9	31.2	20.3		
QM6	29.5	4.1	15.1	25.5	14.4		
$n = 7$							
QM1	27.7	4.3	15.7	23.4	12.0	-20.3	-12.8
QM2	26.5			22.2	10.8		
QM3	21.9			17.6	6.2		
QM4	22.2			18.0	6.5		
QM5	26.5	4.1	15.2	22.5	11.3		
QM6	22.9	3.5	14.3	19.4	8.6		
$n = 8$							
QM1	27.3	5.4	16.2	21.9	11.3	-18.0	-10.9
QM2	26.3			20.9	10.1		
QM3	23.6			18.3	7.4		
QM4	24.6			19.2	8.4		
QM5	26.3	5.4	16.1	20.9	10.2		
QM6	24.1	5.7	14.8	18.4	9.3		

Примечание. QM1 = B3LYP/6-31G**, QM2 = MP2/6-31G**/B3LYP/6-31G**, QM3 = B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G**, QM4 = MP2/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G**, QM5 = MP2/6-31G**, QM6 = B3LYP/cc-pVTZ, подробные пояснения см. в тексте.

В табл. 1 представлены рассчитанные величины ΔH_n , ΔG_n . Обозначения используемых при расчете уровней моделирования (QM1–QM6) даны ниже. Для QM2–QM4 геометрическая оптимизация и расчет вклада от колебательных, вращательных и поступательных степеней свободы $\Delta H_{\text{vib, tr}}$, $\Delta G_{\text{vib, tr}}$ проводились в приближении B3LYP/6-31G**, а изменение энергии ΔE_0 рассчитывалось на уровне, указанном перед двойной наклонной чертой (/). Для QM1, QM5, QM6 оптимизация и расчет всех компонент ΔH_n , ΔG_n проводились в одном приближении.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что приближение B3LYP/6-31G** (QM1) переоценивает изменение энтальпии ΔH_n при присоединении молекулы воды на 3–5 ккал/моль по сравнению с экспериментальными значениями. При этом изменение энергии Гиббса ΔG_n воспроизводится несколько лучше и отличается от экспериментальных величин менее чем на 3–5 ккал/моль. Во всех случаях наибольшее отклонение характерно для присоединения шестой ($n = 6$) молекулы воды.

При оптимизации геометрии с более широким по сравнению с 6-31G** базисом cc-pVTZ (QM6)

величины ΔH_n воспроизводятся существенно лучше (отклонение от экспериментальных значений в пределах 1 ккал/моль). Изменение ΔG_6 воспроизведено лучше по сравнению с QM1, а $\Delta G_{7,8}$ несколько хуже.

Поскольку оптимизация геометрии с использованием большого базиса требует больших временных затрат, интересно сравнить результаты расчетов на уровнях QM3 и QM6. Видно, что для шестой молекулы оптимизация с базисом cc-pVTZ по сравнению с 6-31G** не приводит к значительному изменению величин ΔH_n , ΔG_n , в то время как для $n = 7, 8$ различие ΔH_n , ΔG_n , рассчитанных на уровне QM3 и QM6, превышает 2 ккал/моль. Уровень QM5 так же, как и QM1, существенно переоценивает величины ΔH_6 , ΔG_6 , в то же время для $\Delta H_{7,8}$, $\Delta G_{7,8}$ согласие с экспериментальными значениями несколько лучше.

Таким образом, переход от базиса 6-31G** к cc-pVTZ приводит к существенному улучшению совпадения рассчитанных и экспериментальных термодинамических характеристик комплексообразования при присоединении шестой молекулы воды.

Таблица 2. Компоненты энергии Гиббса (ккал/моль) (см. (11)), рассчитанные ($\Delta G_{b\text{calc}}$) и экспериментальные ($\Delta G_{b\text{exp}}$) величины энергии Гиббса образования комплексов, заряд лиганда Z (а.е.). (Обозначения уровней квантово-химического моделирования см. в примечании к табл. 1)

Величина		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Z_L			0				-1			-2
ΔE_0	QM1	1.0	-15.6	-14.8	-15.7	-24.4	-20.1	-16.9	-20.9	-56.0
	QM5	-3.2	-14.4	-14.3	-16.9	-25.2	-20.7	-17.8	-21.3	-53.3
	QM3	4.2	-16.0	-14.4	-14.5	-23.6	-20.2	-18.1	-22.7	-51.1
ΔG_{PCM}	QM1	-0.6	8.0	6.6	11.7	17.3	10.2	3.8	8.4	40.1
	QM5									
	QM3	-2.8	7.8	6.4	11.5	17.0	10.0	5.0	8.5	38.4
$\Delta G_{\text{vib, tr}}$		4.7	3.2	2.0	6.4	6.5	4.4	4.7	5.5	5.3
ΔG_{cav}		-0.4	-0.2	-0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	-0.1
$\Delta G_{\text{non-polar}}$		0.8	-0.3	-0.3	-0.7	-0.6	-0.1	-0.1	0.0	0.2
ΔE_{rel}		0.3	1.5	1.0	1.1	1.3	3.5	4.9	5.3	4.8
$\Delta G_{(\text{б})}$			1.0				-1.0			-3.1
$\Delta G_{b\text{calc}}$	QM1	6.8	-2.4	-4.6	2.1	-0.7	-3.0	-4.5	-2.6	-8.8
	QM5	2.6	-1.2	-4.1	0.9	-1.5	-3.6	-5.3	-3.0	-6.1
	QM3	7.8	-3.0	-4.4	3.1	-0.3	-3.3	-4.5	-4.3	-5.6
$\Delta G_{b\text{exp}}$		0.5	-0.7	-2.6	-0.1	-3.9	-5.1	-6.5	-6.4	-4.5

Для каждого из моделируемых комплексов в базе данных NIST содержится экспериментально определенная константа равновесия $K = [ML]/[M][L]$, а также константа протонирования, по которой можно определить зарядовое состояние. Экспериментальные величины энергии Гиббса образования комплексов $\Delta G_{b\text{exp}}$ были рассчитаны как

$$\Delta G_{b\text{exp}} = -RT \ln \frac{[ML]}{[M][L]}. \quad (13)$$

Квантово-химическая часть расчета для каждого комплекса состояла из следующих стадий.

1. Полная оптимизация геометрии в вакууме.
2. Расчет частот при оптимизированной геометрии в вакууме.
3. Оптимизация с учетом растворителя в рамках модели PCM.
4. Уточняющий расчет при оптимизированной с учетом PCM-геометрии растворителя (дополнительная оптимизация не проводится).

На каждой из стадий выполнялось два расчета, соответствующих начальной геометрии лиганда в первой и второй КС иона магния. На стадиях 1–3 расчет проводился в приближении B3LYP/6-31G**, на стадии 4 величина ΔE_0 (см. (11)) рассчитывалась также с учетом энергии электронной корреляции по теории возмущений второго порядка (метод MP2), а также с более широким базисом *cc-pVTZ*.

Оценка суперпозиционной ошибки базиса (Basis Set Superposition Error, BSSE) при расчете ΔE_0

сделана на основе схемы, изложенной в [40]. Энергия межмолекулярного взаимодействия всех входящих в состав кластера частиц для лиганда в первой $E_{\text{int, I}}$ и второй $E_{\text{int, II}}$ координационных сферах соответственно дается выражением:

$$\begin{aligned} E_{\text{int, I}} &= E_{\text{I}}(\text{complex}) - \\ &- E_{\text{I}}((\text{H}_2\text{O})_6) - E(\text{Mg}^{2+}) - E_{\text{I}}(\text{L}), \\ E_{\text{int, II}} &= E_{\text{II}}(\text{complex}) - E_{\text{II}}((\text{H}_2\text{O})_6) - \\ &- E(\text{Mg}^{2+}) - E_{\text{II}}(\text{L}), \end{aligned} \quad (14)$$

где $E_{\text{I, II}}(\text{complex})$, $E_{\text{I, II}}((\text{H}_2\text{O})_6)$, $E_{\text{I, II}}(\text{L})$ – энергии комплекса, шести молекул воды по отдельности, лиганда в геометрии комплекса, в котором лиганд находится в первой координационной сфере (I) и второй (II) соответственно, $E(\text{Mg}^{2+})$ – энергия иона магния. В (14) расчет энергии образующих комплекс частиц ведется в их собственном базисе. Аналогично (14) проводится расчет величин $E_{\text{int, I}}(b)$, $E_{\text{int, II}}(b)$, в котором энергии частиц рассчитываются в полном базисе комплекса. Тогда эффект BSSE при расчете ΔE_0 можно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{BSSE}} &= (E_{\text{int, II}}(b) - E_{\text{int, I}}(b)) - \\ &- (E_{\text{int, II}} - E_{\text{int, I}}). \end{aligned} \quad (15)$$

Величина ΔE_{BSSE} для базиса *cc-pVTZ* относительно невелика (для комплекса с ионом V значение $\Delta E_{\text{BSSE}} = 0.9$ ккал/моль).

Результаты расчетов энергии Гиббса формирования комплексов приводятся в табл. 2.

Для всех комплексов, за исключением монодентатного пиридина (I), изменение внутренней энергии $\Delta E_0 < 0$ как для отрицательно заряженных, так и для нейтральных лигандов, что обусловлено хелатным эффектом, увеличивающим энергию связи лиганда с ионом при дентатности лиганда > 1 . Наиболее значительное уменьшение ΔE_0 получено для оксалат-иона (IX), что связано с более значительным по сравнению с другими лигандами вкладом в ΔE_0 от электростатической энергии взаимодействия ($Z = -2$). Отчасти уменьшение ΔE_0 компенсируется ростом электростатической составляющей энергии Гиббса взаимодействия с растворителем ΔG_{PCM} . Вклад от изменения колебательной, вращательной и поступательной компонент энергии Гиббса $\Delta G_{\text{vib, tr}}$ положителен для всех комплексов. Вклады от изменения свободной энергии кавитации ΔG_{cav} и неполярной части свободной энергии взаимодействия комплекса с растворителем относительно малы и могут быть как положительными, так и отрицательными. Энергия релаксации ΔE_{rel} положительна для всех комплексов, а ее абсолютная величина наиболее значительна в случае заряженных лигандов.

Среднеквадратичное отклонение τ величин ΔG_{bcalc} и ΔG_{bexp} для метода QM5 составило $\tau(\text{QM5}) = 1.9$ ккал/моль. Для методов QM1, QM3 наибольший вклад в τ дает расхождение между ΔG_{bcalc} и ΔG_{bexp} в случае пиридина (I). Если из расчета τ исключить этот комплекс, то величины $\tau(\text{QM1})$ и $\tau(\text{QM3})$ составят 2.6 и 2.2 ккал/моль соответственно. Таким образом, учет корреляции в рамках MP2 (метод QM5) имеет существенное значение. Расширение базиса также позволяет несколько уменьшить различие ΔG_{bcalc} и ΔG_{bexp} .

Помимо среднеквадратичного отклонения, отражающего расхождение абсолютных величин ΔG_{bcalc} и ΔG_{bexp} , существенное значение имеет корреляция между ними, особенно в тех случаях, когда при помощи расчета требуется определить не абсолютную, а относительную стабильность комплексов, образованных теми или иными лигандами. Для количественной оценки уровня корреляции можно использовать коэффициент корреляции σ_{XY} , который рассчитывается для двух строк данных одинакового размера $\bar{X}$ и $\bar{Y}$ в соответствии с выражением:

$$\sigma_{XY} = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle}{[(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)(\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2)]^{1/2}}, \quad (16)$$

где знак $\langle \dots \rangle$ означает арифметическое усреднение. Для полностью коррелирующих величин (например, $\bar{X} = a\bar{Y}$, где a – число) $\sigma_{XY} = 1$. Соответственно, чем ближе величина σ_{XY} к единице, тем больше корреляция между данными.

Таблица 3. Значения коэффициентов корреляции σ_{QM5} для квантово-химического моделирования на уровне QM5 между ΔG_{bcalc} и ΔG_{bexp} (пояснения см. в тексте)

Компонент	ΔE_0	ΔG_{PCM}	$\Delta G_{\text{vib, tr}}$	ΔG_{cav}	ΔG_{np}	$\Delta G_{(6)}$	ΔG_{bcalc}
σ_{QM5}	0.46	0.84	0.76	0.75	0.75	0.79	0.80

В табл. 3 приведены значения коэффициента корреляции σ . Для каждой колонки σ вычисляется сумма компонент ΔG_{bcalc} , указанных в колонках, начиная со второй и до данной включительно. Например, в четвертой колонке ($\Delta G_{\text{vib, tr}}$) рассчитан коэффициент корреляции между ΔG_{bexp} и $\Delta E_0 + \Delta G_{\text{PCM}} + \Delta G_{\text{vib, tr}}$. В последней колонке к сумме предыдущих компонент добавляется ΔE_{rel} и, таким образом, получается полная величина ΔG_{bcalc} .

Из приведенных в табл. 3 результатов следует, что наибольший уровень корреляции достигается для суммы $\Delta E_0 + \Delta G_{\text{PCM}}$. Добавление следующего компонента $\Delta G_{\text{vib, tr}}$, хотя и улучшает согласие абсолютных величин рассчитанной и экспериментальной энергии Гиббса комплексообразования, уменьшает корреляцию между ними. Это может быть связано с тем, что частоты колебаний и соответствующий вклад в ΔG_{bcalc} рассчитываются в вакууме, без учета влияния взаимодействия молекул, явно включенных в состав комплекса, с молекулами воды, рассматриваемыми в рамках неявной модели. Учет изменения энергии Гиббса кавитации (ΔG_{cav}) и неполярной части взаимодействия ($\Delta G_{\text{non-polar}}$) не меняет величины σ существенным образом, что обусловлено относительно небольшими их вкладами в ΔG_{bcalc} . Учет вклада от удаления лиганда из второй координационной сферы иона магния на бесконечность ($\Delta G_{(6)}$) несколько улучшает корреляцию.

Таким образом, в настоящей работе проведен расчет энергии Гиббса (ΔG_b) формирования девяти комплексов органических молекул с ионом Mg^{2+} в воде. Экспериментальные величины ΔG_{bexp} взяты из базы данных NIST [22]. Метод расчета основывается на двухстадийной схеме для реакции формирования комплекса [20], первая из которых рассматривает перенос лиганда из бесконечности во вторую координационную сферу иона Mg^{2+} , а вторая – разрыв координационных связей между одной (двумя) молекулами воды и ионом Mg^{2+} и образование координационной (хелатной) связи между лигандом и ионом Mg^{2+} . При расчете вклада в ΔG_b от первой стадии реакции лиганд рассматривался как твердое тело, обладающее зарядом или дипольным моментом (в случае нейтрального лиганда), а вода рассматривалась неявным образом как среда с диэлектрической проницаемостью. Вклад в ΔG_b от второй стадии реакции рассчитывался с использованием квантово-химического моделирования с двумя

базисными наборами, 6-31G** и *cc-pVTZ*, и учетом корреляции в рамках метода функционала плотности с функционалом B3LYP и второго порядка теории возмущений MP2.

Получено, что основной вклад в ΔG_b обусловлен изменением внутренней энергии комплекса в результате разрыва/образования координационных связей, а также изменением электростатической составляющей энергии Гиббса взаимодействия иона магния и лиганда с водой при образовании ими комплекса. В то же время вклад от неполярной составляющей взаимодействия комплекса с водой относительно мал. Существенное значение также имеет аккуратный расчет вклада в ΔG_b от колебательных степеней свободы.

Величина среднеквадратичного отклонения рассчитанных ΔG_{bcalc} и экспериментальных ΔG_{bexp} значений составила ~ 2 ккал/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-03-33171а и 07-02-01123а).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим систему, состоящую из N_A молекул А, N_B молекул В и N_{AB} комплексов, образованных молекулами А и В в растворе. Энергия Гиббса такой системы дается выражением [30]:

$$G = kT \ln(N_A! N_B! N_{AB}!) + G_S + N_A \Delta G_A + N_B \Delta G_B + N_{AB} \Delta G_{AB}, \quad (1a)$$

где

$$\Delta G_{A(B, AB)} = -\frac{1}{\beta} \times \ln \left[\frac{\int \exp(-\beta(W_{A(B, AB)S} + W_{SS})) d\Gamma_S d\Gamma_{A(B, AB)}}{\int \exp(-\beta W_{SS}) d\Gamma_S} \right] \quad (2a)$$

– изменение энергии Гиббса при введении в растворитель одной молекулы А(В, АВ), $\beta = 1/k_B T$, G_S – энергия Гиббса чистого растворителя, $W_{A(B, AB)S}$, W_{SS} – энергия взаимодействия молекул А(В, АВ) друг с другом и с растворителем и энергия взаимодействия молекул растворителя друг с другом соответственно, интегрирование ведется по всему фазовому пространству компонентов А, В и комплекса АВ ($d\Gamma_{A(B, AB)}$) и молекул растворителя $d\Gamma_S$. В (1а) предполагается, что раствор слабый.

Используя определение потенциала средней силы $U_{A(B, AB)}$ [41], интегралы (2а) можно переписать следующим образом:

$$\Delta G_{A(B, AB)} = -\frac{1}{\beta} \ln \int \exp(-\beta U_{A(B, AB)}) d\Gamma_{A(B, AB)}, \quad (3a)$$

где

$$\exp(-\beta U_{A(B, AB)}) = \frac{\int \exp(-\beta(W_{A(B, AB)S} + W_{SS})) d\Gamma_S}{\int \exp(-\beta W_{SS}) d\Gamma_S}. \quad (4a)$$

Из (4а) следует, что $U_{A(B, AB)}$ – изменение энергии Гиббса при внесении в растворитель растворяемой молекулы в данной конформации.

Запишем условие равновесия между числом молекул А и В и комплексов АВ:

$$\frac{\partial G}{\partial N_A} = \frac{\partial G}{\partial N_B} = -\frac{\partial G}{\partial N_{AB}} = 0. \quad (5a)$$

Дифференцируя (1а) и переходя к молярным концентрациям $C_{A, B, AB}$ от числа частиц $N_{A, B, AB} = C_{A, B, AB} V N_0$ (N_0 – число Авогадро, V – полный объем системы), получаем:

$$\frac{\Delta G_A + \Delta G_B - \Delta G_{AB} + k_B T \ln V N_0}{k_B T} = \ln \frac{C_{AB}}{C_A C_B}. \quad (6a)$$

Экспериментально определяемая величина энергии Гиббса дается выражением:

$$\Delta G_b = -RT \ln \frac{C_{AB}}{C_A C_B}, \quad (7a)$$

отсюда получаем:

$$\Delta G_b = \Delta(\Delta G_{AB}) - RT \ln V N_0, \quad (8a)$$

где $\Delta(\Delta G_{AB}) = \Delta G_{AB} - (\Delta G_A + \Delta G_B)$ – изменение энергии Гиббса системы при формировании комплекса ($\Delta G_{A(B, AB)}$ в (6а) даются умножением (2а) на число Авогадро).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sigel H. // Pure Appl. Chem. 1999. V. 71. P. 1727.
2. Gomez-Coca R.B., Kapinos L.E., Holy A. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 2077.
3. Walker N., Dobson M. P., Wright R.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 11138.
4. Alegria A.E., Garcia C., Santiago G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2000. V. 2. P. 1569.
5. Prasad R. N., Agrawal M., Sharma M. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2002. V. 32. P. 559.
6. Doroshenko A.O., Grigorovich A.V., Posokhov E. et al. // Molecular Engineering. 1999. V. 8. P. 199.
7. Knobloch B., Sigel H. // J. Biol. Inorg. Chem. 2004. V. 9. P. 365.
8. Knobloch B., Linert W., Sigel H. // PNAS. 2005. V. 102. P. 7459.
9. Kilyén M., Labádi I., Tombácz E., Kiss T. // Bioinorganic Chemistry and Applications. 2003. V. 1. P. 321.
10. Pavlov M., Siegbahn P.E.M., Sandstrom M. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 219.

11. Viswanathan B., Barden C.J., Ban F., Boyd R.J. // *Molecular Physics*. 2005. V. 103. P. 337.
12. Beyer M., Williams E.R., Bondybey V.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 1565.
13. Krekeler C., Site L.D. // *J. Physics: Condensed Matter*. 2007. V. 19. P. 192101.
14. Yang Zh.Zh., Li X. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 094507.
15. Ikeda T., Boero M., Terakura K. // *Ibid.* 2007. V. 127. P. 074503.
16. Piquemal J.-P., Perera L., Andres Cisneros G. et al. // *Ibid.* 2006. V. 125. P. 054511.
17. Bernasconi L., Baerends E.J., Sprik M. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 11444.
18. Remko M. // *Molecular Physics*. 1997. V. 91. P. 929.
19. Mayaan E., Range K., York D.M. // *J Biol. Inorg. Chem.* 2004. V. 9. P. 807.
20. Vallet V., Wahlgren U., Grenthe I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 14941.
21. Tomasi J., Persico M. // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. P. 2027.
22. <http://www.nist.gov/srd/chemistry.htm>
23. Nikitina E., Sulimov V., Grigoriev F. et al. // *Int. J. Quantum Chem.* 2006. V. 106. P. 1943.
24. Szabo Z.N., Grenthe I. // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 6214.
25. Toraishi T., Privalov T., Schimmelpfennig B. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 107. P. 9456.
26. Fuoss M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 505927.
27. Григорьев Ф.В., Базилевский М.В., Жабин С.Н. и др. // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. С. 1.
28. Grigoriev F.V., Basilevsky M.V., Gabin S.N. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 13748.
29. Floris F.M., Tomasi J., Pascual-Ahuir J.L. // *J. Comput. Chem.* 1991. V. 12. P. 784.
30. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // *Курс теоретической физики. Т. 5. Статическая физика. Ч. 1. Физматлит*, 2005. С. 616.
31. <http://www.msgameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
32. <http://parallel.ru/cluster/>
33. <http://www.jscc.ru/>.
34. <http://skif.tsu.ru/>.
35. Becke A.D. // *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. P. 3098.
36. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 1372.
37. Stevens P. J., Devlin F. J., Chablowski C.F., Frisch M. J. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 11623.
38. Pople J.A., Seeger R., Krishnan R. // *Int. J. Quantum Chem.* 1977. V. 11. P. 149.
39. Peschke M., Blades A.T., Kebarle P. // *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102. P. 9978.
40. Boys S. F., Bernardi F. // *Mol. Phys.* 1970. V. 19. P. 553.
41. Roux B., Simonson T. // *Biophysical Chemistry*. 1999. V. 78. P. 1.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123:546.667'711'21

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ Tb–Mn–O ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ СОЕДИНЕНИЯ TbMn₂O₅

© 2009 г. Л. Б. Ведмидь, А. М. Янкин, О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: elarisa100@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2008 г.

Статическим методом на вакуумной циркуляционной установке (973–1173 К) с последующим рентгенофазовым анализом закаленных твердых фаз изучены фазовые равновесия в системе Tb–Mn–O при поэтапном удалении кислорода из соединения TbMn₂O₅. Установлено, что диссоциация TbMn₂O₅ протекает в три этапа. Экспериментально определены температурные зависимости равновесного давления кислорода для обнаруженных фазовых равновесий. Вычислены изменения стандартных термодинамических функций реакции диссоциации и образования TbMn₂O₅ и TbMnO₃ из элементов.

Отмечаемый в последнее время повышенный интерес исследователей к системам редкоземельный элемент – марганец – кислород требует знания фазовых равновесий в этих системах при изменяющихся температуре и давлении кислорода. Одним из инструментов исследования таких равновесий является изучение процессов термической диссоциации и восстановления бинарных оксидов рассматриваемых систем [1]. Задача настоящей работы – количественное описание гетерогенных равновесий между газовой и кристаллическими фазами, возникающими при термической диссоциации TbMn₂O₅, в температурном интервале 973–1173 К, необходимых для построения элементов диаграммы состояния системы Tb–Mn–O в координатах “состав – температура – давление кислорода”.

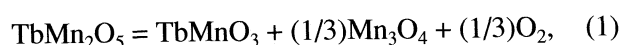
Объект исследования TbMn₂O₅ получен керамическим синтезом на воздухе при 1173 К из оксидов Tb₂O₃ марки “ч” и Mn₂O₃ квалификации “ос.ч.” Условия синтеза аналогичны, описанным в [2]. Полученное соединение TbMn₂O₅ обладает орторомбической кристаллической структурой, пр. гр. *Pbam* [3] с параметрами элементарной ячейки $a = 0.7319$ (5) нм, $b = 0.8488$ (4) нм, $c = 0.5664$ (4) нм.

Последовательность фазовых равновесий в системе Tb–Mn–O при удалении из TbMn₂O₅ фиксированных порций кислорода изучена статическим методом с использованием вакуумной циркуляционной установки [1]. Используемая экспериментальная установка обеспечивала поддержание температуры с точностью ± 3 К, определение парциального давления кислорода (Па) – $\lg p_{O_2} \pm 0.1$, количества кислорода, удаляемого из исходного образца, $m \pm 1.0$ атом. %. На начальном этапе (1 этап) процесс диссоциации шел при давлении

кислорода, обеспечиваемого форвакуумным насосом ($p_{O_2} = 10^2$ Па). Для достижения более низкого давления кислорода применяли газ-восстановитель (2-й и 3-й этапы). Рентгенофазовый анализ закаленных кристаллических продуктов диссоциации выполнен на дифрактометре DPHN-2.0 в CuK_α -излучении.

Удаление кислорода из TbMn₂O₅ протекает в три этапа, которые отличаются друг от друга характером изменения парциального давления кислорода и природой кристаллических фаз, находящихся в равновесии с газовой фазой в заданном интервале температур (973–1173 К). На границе между этими этапами происходит резкое изменение давления кислорода при котором фазовый состав образца не меняется, но возможно изменение кислородной нестехиометрии образовавшихся соединений. Однако чувствительность нашей методики не позволяет ее определить, потому все твердые фазы принимались нами как фазы постоянного состава и уравнения реакций и термодинамические расчеты приведены нами без учета нестехиометрии.

Первый этап диссоциации TbMn₂O₅ отвечает реакции на низкокислородной границе области гомогенности, на рис. 1 представлен линией, разделяющей области 2 и 4 от области 5. Рентгенографически при этом фиксируются три твердые фазы: TbMn₂O₅, TbMnO₃ (пр. гр. *Pb₃cm* [3]) и β -Mn₃O₄ (гаусманит, пр. гр. *J4/amd*). Моновариантное равновесие описывается уравнением окислительно-восстановительной реакции:



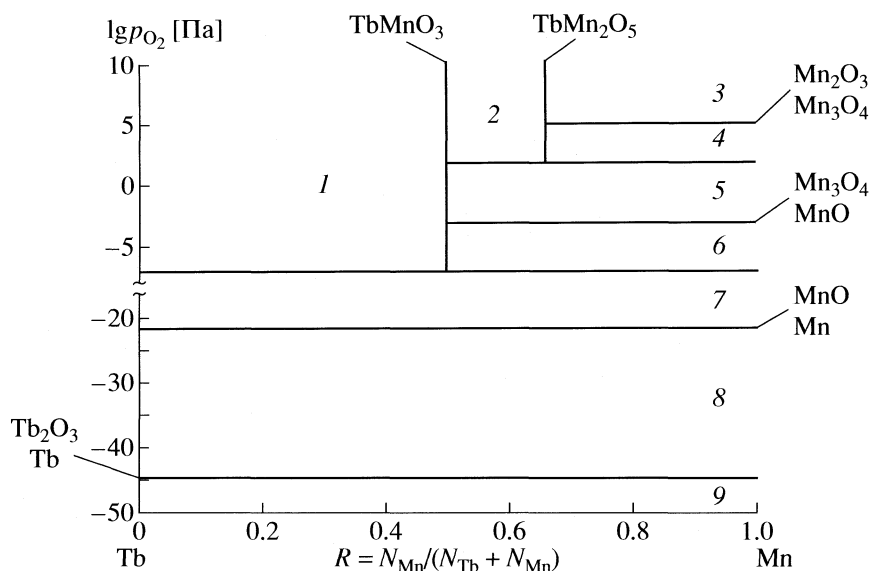
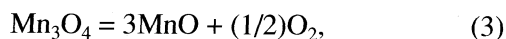


Рис. 1. Проекция диаграммы состояния системы Tb–Mn–O при 1173 К на координатную плоскость “состав–давление кислорода”; p_{O_2} – равновесное парциальное давление кислорода в газовой фазе, Па, N – атомная доля элемента (стрелками указаны давления кислорода для моновариантных равновесий в системах Tb–O [3] и Mn–O [5]); твердые фазы: 1 – $Tb_2O_3 + TbMnO_3$, 2 – $TbMnO_3 + TbMn_2O_5$, 3 – $TbMn_2O_5 + Mn_2O_3$, 4 – $TbMn_2O_5 + Mn_3O_4$, 5 – $TbMnO_3 + Mn_3O_4$, 6 – $TbMnO_3 + MnO$, 7 – $Tb_2O_3 + MnO$, 8 – $Tb_2O_3 + Mn$, 9 – $Tb + Mn$.

при которой из $TbMn_2O_5$ удаляется от 0 до 13.3 ат. % (m) кислорода. Фазовый состав системы Tb–Mn–O и равновесное давление кислорода на этой стадии в изотермических условиях остаются неизменными. Изменение температуры не влияет на фазовый состав системы, но приводит к изменению равновесного давления кислорода (рис. 2, 2 – наши данные, 3 – данные [4]). На основании полученных нами экспериментальных данных (2) рассчитана температурная зависимость давления кислорода (Па), которая описывается уравнением:

$$\lg p_{O_2} = 26.82 \pm 1.84 - (29560 \pm 211)/T. \quad (2)$$

При дальнейшем удалении кислорода из образца происходит резкое падение давления кислорода в системе, что является свидетельством наступления второго этапа диссоциации. Этот этап соответствует равновесию с газовой фазой оксидов $TbMnO_3$, β - Mn_3O_4 и MnO (кристаллическая структура NaCl, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и на рис. 1 представлен линией, разделяющей области 5 и 6. Он описывается следующей реакцией диссоциации:



которая представлена на рис. 2 линией 4. На этом этапе интервал $13.3 < m < 20.0$ ат. % удаленного кислорода. Температурная зависимость давления кислорода (Па) для реакции (3) согласно [5] выражается зависимостью

$$\lg p_{O_2} = 16.63 - 23257/T. \quad (4)$$

На третьем этапе рентгенографически фиксируются $TbMnO_3$, MnO и Tb_2O_3 , на рис. 1 – это линия, отделяющая области 1 и 6 от области 7. Данный этап, как и два предыдущих представляет собой моновариантное равновесие и описывается уравнением:

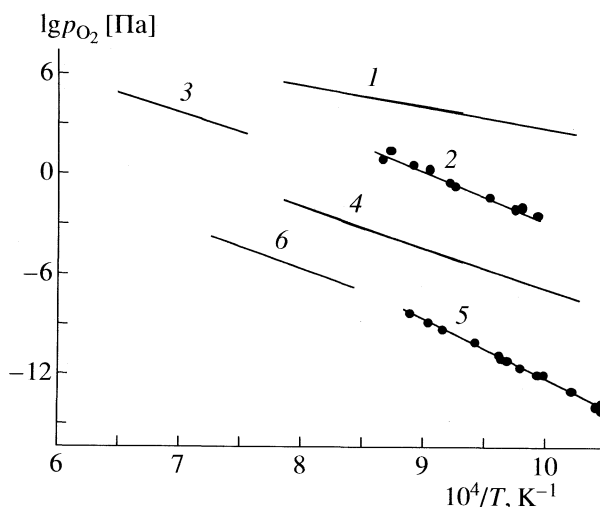
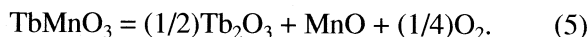


Рис. 2. Температурные зависимости парциального давления кислорода при диссоциации: 1 – Mn_2O_3 [5], 2 – $TbMn_2O_5$, 3 – $TbMn_2O_5$ [4], 4 – Mn_3O_4 [5], 5 – $TbMnO_3$ [6], 6 – $TbMnO_3$.

Температурная зависимость равновесного давления кислорода для реакции (5) приведена на рис. 2 (по данным [6] – линия 6, нашим данным – 5) и представлена в виде уравнения:

$$\lg p_{O_2} = 23.64 \pm 0.41 - (35996 \pm 43)/T. \quad (6)$$

Этап завершается при удалении 30.0 ат. % кислорода из образца, полным разложением $TbMnO_3$ и образованием простых оксидов Tb_2O_3 и MnO с выделением кислорода.

Дальнейшее снижение давления кислорода (Па) в системе вплоть до $\lg p_{O_2} = -16$ (в условиях нашего эксперимента) не приводит к изменению фазового состава кристаллических продуктов термической диссоциации $TbMn_2O_5$, однако рис. 1 показывает поля 7–9, приведенные по литературным данным [3].

Использование неравновесного метода (ДТА) для определения температурной зависимости давления кислорода при диссоциации образца $TbMn_2O_5$ авторами [4] не всегда позволяет достичь состояния истинного равновесия, к тому же возможно различие в начальном состоянии исходного образца, что в совокупности с используемыми разными температурными интервалами в экспериментах привело к некоторому различию между нашими данными и данными [4] (рис. 2, линии 2 и 3).

Расхождения в данных, полученных разными неравновесными методами, не могут быть связаны с отличиями в способах получения исходных образцов. Оксидные фазы, находящиеся в равновесии при температурах опытов 1173–1373 К [6] и в нашем случае – 1123–1193 К, могут иметь различия в кислородной (возможно и в катионной) нестехиометрии, изменение которой может существенно влиять на термодинамические функции, например, изменение энтальпии.

Рассматриваемые экспериментальные результаты удобно представить в виде проекций диаграммы состояния системы $Tb-Mn-O$ на различные координатные плоскости. Так на рис. 1 приведена проекция диаграммы состояния системы $Tb-Mn-O$ при 1173 К на координатную плоскость “состав–давление кислорода”, построенная на основании литературных данных [3, 5] и результатов настоящего экспериментального исследования. На рис. 1 показано девять областей, в которых с газовой фазой сосуществуют твердые фазы 1–9.

На рис. 2 представлена проекция диаграммы состояния системы $Tb-Mn-O$ на координатную плоскость “давление кислорода – обратная температура”, помимо результатов настоящей рабо-

ты рис. 2 содержит данные [5] о равновесиях между Mn_2O_3 и Mn_3O_4 (линия 1):

$$\lg p_{O_2} = 14.31 - 11846.56/T, \quad (7)$$

и между Mn_3O_4 и MnO , которые описываются уравнением (4) (линия 4), а также данные [4], представляющие диссоциацию соединения $TbMn_2O_5$, и данные [6], показывающие восстановление $TbMnO_3$.

Полученные экспериментальные результаты дают возможность рассчитать изменения термодинамических функций реакций диссоциации $TbMn_2O_5$ и $TbMnO_3$. Для реакции (1) изменение энергии Гиббса (кДж/моль) с температурой выражается уравнением:

$$\Delta G_T^\circ = 186.77 \pm 91.7 - (0.138 \pm 0.01)T. \quad (8)$$

Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для реакции (5) может быть описана уравнением:

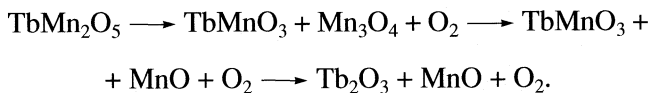
$$\Delta G_T^\circ = 172.07 \pm 9.1 - (0.09 \pm 0.001)T. \quad (9)$$

Используя полученные значения ΔG_T° для реакций (1) и (5) и значения изменений термодинамических функций для реакций образования простых оксидов [5] вычислены изменения стандартных энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль·К)) реакций образования из элементов $TbMn_2O_5$ и $TbMnO_3$:

$$TbMn_2O_5: \Delta H_T^\circ = -2110.66, \Delta S_T^\circ = 482.89,$$

$$TbMnO_3: \Delta H_T^\circ = -1488.95, \Delta S_T^\circ = 242.17.$$

Итак, процесс термической диссоциации образца состава $TbMn_2O_5$ происходит в три этапа и сопровождается образованием фаз постоянного состава в следующей последовательности:



Таким образом, выявлено девять фазовых областей, представленных на рис. 1, в которых в равновесии с газовой фазой находятся продукты диссоциации соединения $TbMn_2O_5$. Согласно классификации [7] полученные данные следует рассматривать как предварительные. Рассмотренные равновесия целесообразно изучать более точными методами, дающими возможность оценить кислородную и катионную нестехиометрию оксидов $TbMn_2O_5$ и $TbMnO_3$ в зависимости от температуры и давления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ и Государ-

ственной программы поддержки ведущих научных школ (проект НШ № 408.2008.3.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Федорова О.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2108.
2. Балакирев В.Ф., Голиков Ю.В., Ведмидь Л.Б. и др. // Докл. АН. 1999. Т. 367. № 4. С. 507.
3. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
4. Satoh H., Suzuki S., Yamamoto K., Kamegashira N. // J. Alloys Comp. 1996. V. 234. P. 1.
5. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: МГУ, 1974. 364 с.
6. Atsumi T., Ohgushi T., Kamegashira N. // J. Alloys Comp. 1996. V. 238. P. 35.
7. Воронин Г.Ф. // Журн. Всесоюзн. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 466.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 538.953.405

ФОНОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДИБОРИДОВ: ПРИБЛИЖЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОДРЕШЕТОК

© 2009 г. В. В. Новиков

Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского

E-mail: vvnovikov@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2008 г.

Для описания температурной зависимости теплоемкости структур, образованных чередующимися слоями разного атомного состава, предложена модель взаимодействующих трехмерной и двумерной дебаевских подрешеток, параметрами которой являются характеристические температуры Θ_1 и Θ_3 подрешеток, а также характеристическая температура Θ_2 , соответствующая колебаниям между подрешетками (в принятом приближении величина Θ_2 равна характеристической дебаевской температуре вещества при абсолютном нуле). С помощью модели проведен анализ температурных зависимостей решеточной (фононной) теплоемкости диборидов переходных и редкоземельных элементов MB_2 , что позволило определить величины характеристических температур Θ_i , закономерности их изменения в зависимости от порядкового номера металла в Периодической системе.

Температурная зависимость теплоемкости $C_V(T)$ ряда простых изотропных тел может быть удовлетворительно описана в трехмерном приближении Дебая с определенным значением характеристической температуры Θ_D . Величина Θ_D определяется, как известно, предельной частотой параболического дебаевского фононного спектра. Однако попытка применения дебаевской функции теплоемкости для аппроксимации экспериментальных данных относительно более сложных кристаллических веществ, для которых характерно наличие атомов разного сорта в узлах решетки, анизотропия их пространственного размещения, приводит к заметным температурным изменениям величины характеристической температуры. Отклонение зависимости $\Theta(T)$ от горизонтальной прямой характеризует отличие реального фононного спектра кристалла от параболы Дебая.

Температурные зависимости теплоемкости анизотропных веществ, состоящих из одинаковых взаимодействующих одномерных (цепей) и двумерных (слоев) подструктур рассмотрены в [1, 2]. Параметрами принятого в [1, 2] приближения являлись характеристические температуры Θ_1 и Θ_2 , описывающие колебания в атомных цепях (слоях) и между цепями (слоями) соответственно. За пределами приближения оказались структуры, образованные цепями или слоями, состоящими из атомов разных сортов. В работах [3, 4] сделана попытка рассмотрения теплоемкости сложных структур в модели взаимодействующих трехмерных дебаевских подрешеток, образованных атомами разного сорта. В принятом приближении удалось удовлетворительно опи-

сать экспериментальные зависимости $C_p(T)$ веществ с кубической кристаллической структурой – гексаборидов редкоземельных элементов (РЗЭ), соединений третьей и пятой групп Периодической системы, их взаимных твердых растворов, установить закономерности изменений параметров модели с изменением состава вещества. Параметры модели – характеристические температуры Θ_1 и Θ_3 , соответствующие трехмерным колебаниям в подрешетках разного атомного состава, Θ_2 (трехмерные колебания между подрешетками) – оказались близки к величинам, рассчитанным из спектроскопических данных. В этой связи представляет интерес распространение принятого подхода на анизотропные структуры, которые могут быть представлены в виде взаимодействующих слоев различного атомного состава. В качестве объектов исследования выбраны дибориды переходных и редкоземельных элементов RB_2 , кристаллическая структура которых представляет собой чередующиеся гексагональные слои атомов бора и плотноупакованные слои атомов металла (рис. 1) [5].

МЕТОД РАСЧЕТА

Очевидно, что при низких температурах основной вклад в теплоемкость боридов вносят колебания относительно более массивных и слабо связанных между собой атомов металла. При высоких температурах определяющее влияние на теплоемкость будут иметь колебания в подрешетке относительно более легких и жестко связанных атомов бора.

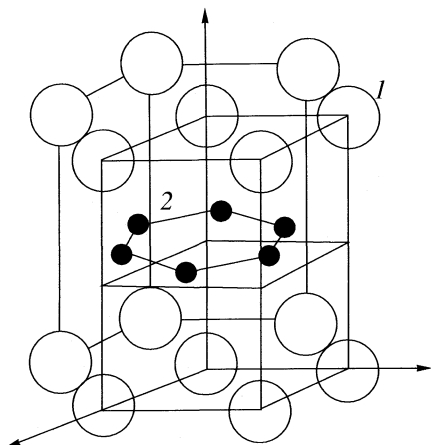


Рис. 1. Кристаллическая структура диборидов MB_2 : 1 – атомы металла, 2 – атомы бора.

Взаимодействие атомов бора в гексагональных слоях значительно сильнее, чем между слоями, а также между атомами бора и металла. Поэтому аналогично [2] можно предположить, что атомы бора в слоях колеблются в основном в плоскости слоя (совершают двумерные колебания). Такие колебания в дебаевском приближении описываются линейной функцией плотности состояний. Величину характеристической температуры Θ_3 колебаний в слоях бора следует, очевидно, ожидать достаточно большой.

Расстояние между атомами металла в плотноупакованных слоях существенно меньше, чем между слоями. Аналогично слоям бора, в слоях металла логично было бы предположить наличие преимущественно двумерных колебаний в плоскости слоя. Однако в этом случае низкочастотный максимум фононного спектра, обусловленный колебаниями наиболее тяжелых и слабо связанных между собой атомов решетки – атомов металла – в дебаевском приближении представлял бы собой линейную функцию частоты. Характер этой зависимости определяет закон изменения низкотемпературной части теплоемкости от температуры.

Двумерным колебаниям в плоскостях атомов металла должна соответствовать квадратичная зависимость теплоемкости от температуры. Однако экспериментальные данные о теплоемкости диборидов переходных металлов [6], а также данные о теплоемкости $C_p(T)$ диборида иттрия YB_2 [7] свидетельствуют, скорее, о законе T^3 для низкотемпературной теплоемкости диборидов. Отношение межатомных расстояний в слоях металла к расстоянию между слоями, например для TaB_2 , составляет ~ 0.942 . Аналогичное отношение для подрешетки бора равно 0.545 [8].

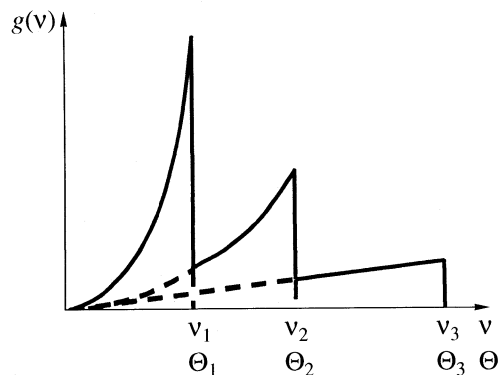


Рис. 2. Фононный спектр диборида MB_2 в приближении взаимодействующих подрешеток металла и бора; ν_1 и ν_3 – максимальные частоты колебаний в подрешетках металла и бора соответственно, ν_2 – характеризует колебания между подрешетками.

Таким образом, анизотропия в размещении атомов подрешетки металла выражена значительно слабее, чем в подрешетке бора. Указанные обстоятельства позволяют рассматривать колебания в подрешетке металла в диборидах в трехмерном дебаевском приближении. Взаимодействие между подрешетками также, очевидно, следует рассматривать как трехмерное. Такой модели соответствует вид фононного спектра, приведенный на рис. 2.

Следуя подходу [2], число состояний в интервале частот $d\nu$ для трехмерных колебаний

$$dS_3 = 9Nv_m^{-3}v^2dv, \quad (1)$$

для двумерных колебаний

$$dS_2 = 6Nv_m^{-2}v dv. \quad (2)$$

Пусть $3N'_3$, $3N''_3$, $3N_2$ – числа состояний в интервалах частот от 0 до ν_1 , от ν_1 до ν_2 , от ν_2 до ν_3 , тогда число состояний, приходящихся на интервал частот $d\nu$, оказывается равным

$$\left. \begin{aligned} dS'_3 &= 9N'_3v_1^{-3}v^2dv \\ dS''_3 &= 9N''_3(v_2^3 - v_1^3)^{-1}v^2dv \\ dS_2 &= 6N_2(v_3^3 - v_2^3)^{-1}v dv \end{aligned} \right\}. \quad (3)$$

При этом $3N'_3 + 3N''_3 + 3N_2 = 3N$, где N – число осцилляторов системы.

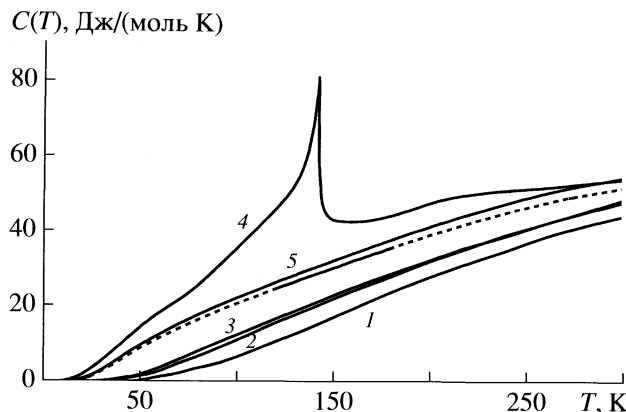


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости диборидов: 1 – TiB_2 , 2 – ZrB_2 , 3 – NbB_2 [5], 4 – TbB_2 [7], 5 – LuB_2 [8]. Штриховая линия – решеточная теплоемкость TbB_2 .

Тогда для числа состояний в интервале от v_2 до v_3 запишем:

$$\begin{aligned} 3N_2 &= 3N - \int_0^{v_2} dS_2 = \\ &= 3N - 6Nv_3^{-2} \int_0^{v_2} v dv = 3N((v_3^2 - v_2^2)/v_3^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Аналогично,

$$\begin{aligned} 3N_3'' &= 3N - 3N_2 - \int_0^{v_1} dS_3 = 3N - 3N((v_3^2 - v_2^2)/v_3^2) - \\ &- 9Nv_2^3 \int_0^{v_1} v^2 dv = 3N(v_2^2/v_3^2 - v_1^3/v_2^3), \\ 3N_3' &= 3N - 3N_2 - 3N_3'' = 3Nv_1^3/v_2^3. \end{aligned} \quad (5) \quad (6)$$

Для внутренней энергии системы N осцилляторов можно записать:

$$\begin{aligned} U &= 9N_3'v_1^{-3} \int_0^{v_1} (hv^3 dv)/(\exp(hv/kT) - 1) + \\ &+ 9N_3''(v_2^3 - v_1^3)^{-1} \int_{v_1}^{v_2} (hv^3 dv)/(\exp(hv/kT) - 1) + \\ &+ 6N_2(v_3^2 - v_2^2)^{-1} \int_{v_2}^{v_3} (hv^2 dv)/(\exp(hv/kT) - 1). \end{aligned} \quad (7)$$

После подстановки соотношений (4)–(6) в (7), выполнения преобразований и дифференцирования по температуре, получаем для грамм-атомной теплоемкости:

$$\begin{aligned} C &= D_2(\Theta_3) - D(\Theta_2)\Theta_2^2/\Theta_3^2 + (\Theta_2^2/\Theta_3^2 - \\ &- \Theta_1^3/\Theta_2^3)(\Theta_2^3 D_3(\Theta_2) - \Theta_1^3 D_3(\Theta_1))/(\Theta_2^3 - \Theta_1^3) + \\ &+ D_3(\Theta_1)\Theta_1^3/\Theta_2^3. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $D_2(\Theta_i)$ и $D_3(\Theta_i)$ – дебаевские функции теплоемкости двумерного и трехмерного континуумов [1, 2]; $\Theta_i = hv_i/k$.

Вблизи абсолютного нуля величина теплоемкости, рассчитанная по соотношению (8), стремится к $12R\pi^4 T^3/5\Theta_2^3$. Таким образом, величина Θ_2 равна Θ_0 – низкотемпературному пределу характеристической температуры.

При высоких температурах величины $D_2(\Theta_i)$ и $D_3(\Theta_i)$ стремятся к значению $3R$, в результате чего грамм-атомная теплоемкость диборида также стремится к $3R$.

Если положить величину Θ_1 равной нулю, то соотношение (8) переходит в известную формулу В.В. Тарасова [2] для взаимодействующих слоев с одинаковым атомным составом:

$$C = D_2(\Theta_3) - (D_2(\Theta_2) - D_3(\Theta_2))\Theta_2^2/\Theta_3^2. \quad (9)$$

Здесь величина Θ_3 характеризует двумерные колебания в атомных слоях, Θ_2 соответствует трехмерным колебаниям между слоями.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление с данными эксперимента

Температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ диборидов переходных (Ti, Zr, Nb) [6] и редкоземельных (Tb, Lu) металлов [5, 9] от температур жидкого гелия приведены на рис. 3. В изучаемой области температур электронную составляющую теплоемкости диборидов титана, циркония, ниобия, лютеция в первом приближении считаем малой по сравнению с решеточным вкладом, и полную величину теплоемкости диборидов относим только на счет колебаний решетки. Решеточный вклад в теплоемкость TbB_2 , испытывающего ферромагнитное превращение, рассчитан по методу соответствующих состояний [10] сравнением с теплоемкостью немагнитного изоструктурного LuB_2 .

Изохорная решеточная теплоемкость C_v связана с изобарной C_p соотношением $C_v = C_p(1 - (\alpha^2 V/\beta)T)$. Здесь α – объемный коэффициент теплового расширения, V – молярный объем, β – сжимаемость.

По нашим оценкам для диборида иттрия [7] изохорная теплоемкость C_v для YB_2 при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ составляет $\sim 98\%$ изобарной. Так как для остальных исследуемых диборидов отсутствуют данные о тепловом расширении и сжимаемости, то величина их изохорной теплоемкости $C_v(T)$ рассчитывалась, как $0.98 C_p(T)$.

Температурные изменения решеточной теплоемкости исследуемых диборидов проанализированы в модели взаимодействующих двумерной и трехмерной подрешеток (соотношение (8)). Параметры модели – величины характеристических температур Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 исследуемых боридов – определены исходя из наилучшего соответствия расчетных C_{calc} и экспериментальных C_{exp} величин теплоемкости (таблица). Погрешность определения величин Θ_1 , Θ_2 по нашим оценкам не превосходит 15 К, величин Θ_3 – около 30 К. На рис. 4 проиллюстрировано удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных величин решеточных теплоемкостей диборидов на примере LuB_2 . Отличие расчетных и экспериментальных величин теплоемкости LuB_2 в области 5–100 К не превосходит 5% и снижается до 2% при повышении температуры к 300 К.

На рис. 5 приведены величины Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 исследованных диборидов в зависимости от порядкового номера металла в Периодической системе. Как видно из рис. 5, наиболее заметное изменение (снижение) с ростом порядкового номера металла испытывают характеристические температуры металлической подрешетки Θ_1 , а также величины Θ_2 , характеризующие колебания на связях металл–бор. Характеристические температуры Θ_3 , величины которых определяются колебаниями подрешетки бора, с увеличением порядкового номера металла изменяются не столь значительно. Первое из указанных обстоятельств обусловлено, очевидно, увеличением роли воз-

Характеристические температуры Θ_i (К) диборидов в модели взаимодействующих подрешеток

i	TiB_2	ZrB_2	NbB_2	TbB_2	LuB_2
1	950	650	680	335	330
2	985	740	700	385	375
3	1115	1070	1120	995	970

растающей массы атома металла и ослаблением связей в кристаллической решетке в результате увеличения ее параметров. Относительно меньшее изменение Θ_i у РЗЭ связано, возможно, с влиянием лантаноидного сжатия.

Расчет величин решеточной теплоемкости YB_2 по значениям $\Theta_1 = 710$ К, $\Theta_2 = 750$ К, $\Theta_3 = 1110$ К, полученным из корреляционной зависимости $\Theta_i(N)$ (рис. 5), показал соответствие расчетных и экспериментальных [9] данных в пределах указанных выше погрешностей.

Таким образом, температурные изменения решеточной теплоемкости анизотропных кристаллов MB_2 удовлетворительно описываются в рамках модели слоистых дебаевских подрешеток с соответствующими значениями характеристических температур. Примененный в работе подход, учитывающий анизотропию размещения атомов в решетке диборидов, может оказаться полезным при исследовании тепловых свойств сильно анизотропных структур – пленок, нитевидных кристаллов, нанообъектов. Характеристические температу-

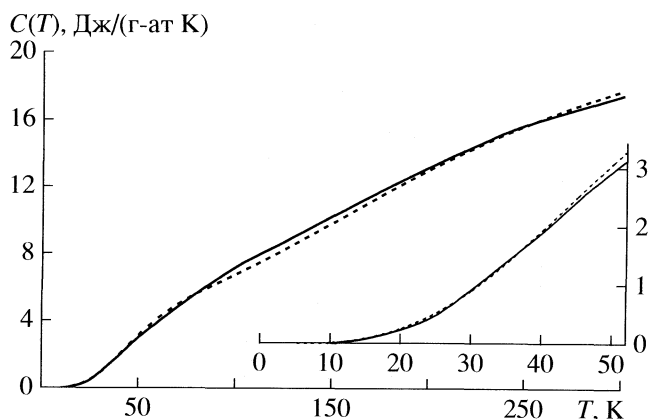


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных (сплошная линия) и расчетных (штриховая линия) величин теплоемкости диборида лутеция.

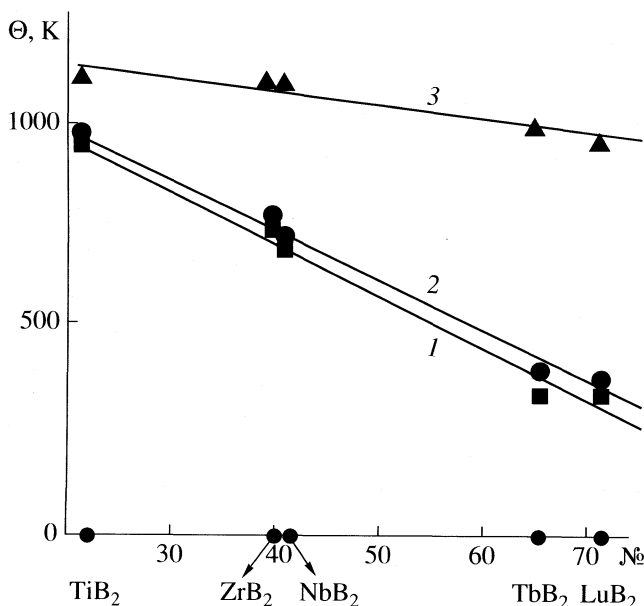


Рис. 5. Величины характеристических температур Θ_i диборидов MB_2 в модели взаимодействующих подрешеток в зависимости от порядкового номера металла; $i = 1$ (1), 2 (2), 3 (3).

ры Θ_3 подрешетки бора в принятой модели диборидов велики, они заметно больше соответствующих величин для подрешетки металла Θ_1 . Это соответствует высоким значениям твердости и температур плавления диборидов, наблюдаемым в практике, а также выводу о том, что при повышенных температурах определяющее влияние на свойства боридов оказывает связь бор–бор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов В.В. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 58. № 4. С. 577.
2. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 26. № 1. С. 111.
3. Новиков В.В. // Юбилейный сб. ст. проф. Брянского гос. ун-та. Брянск: Изд. БГУ, 2005. С. 92.
4. Новиков В.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1645.
5. Новиков В.В., Матовников А.В. // Там же. 2007. Т. 81. № 4. С. 762.
6. Castaing J., Costa P. Properties and Uses of Diborides. Boron and Refractory Borides / Ed. by V.I. Matcovich. N.Y.: 1977. P. 390.
7. Новиков В.В., Матовников А.В., Чукина Т.А. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 11. С. 1941.
8. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой, М.: Металлургия, 1986. 928 с.
9. Novikov V.V., Matovnikov A.V., Vasiliev A.V., Volkova O. // Phys. Rev. B. In press.
10. Stowt J.V., Catalano E. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 2013.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.332.2:547.5

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2009 г. Е. А. Зауэр, О. А. Зауэр

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zea@vstu.ru

Поступила в редакцию 11.02.2008 г.

Рассчитаны энтальпии образования кислородсодержащих производных адамантана с помощью полуэмпирических квантово-химических методов PM3, MINDO, AM1 и MNDO, входящих в пакет программ МОРАС. Проведено сравнение вычисленных значений с экспериментальными. Наибольшая корреляция получена при использовании метода AM1, с помощью которого рассчитаны энтальпии образования 20 кислородсодержащих производных адамантана.

Энтальпия образования – одна из важнейших энергетических характеристик соединения, данные о которой позволяют на качественно более высоком уровне исследовать механизмы химических реакций, надежно рассчитывать затраты энергии на отдельных стадиях, выявлять движущие силы и способы управления химическими процессами. Экспериментальное определение энтальпий образования органических соединений достаточно трудоемко, а зачастую и невозможно. Поэтому в последнее время все большее значение приобретают расчетные квантово-химические методы, реализуемые с помощью специальных компьютерных комплексов и программ типа Gamess, Gaussian, HyperChem и МОРАС.

В данной работе выполнен расчет энтальпий образования кислородсодержащих производных адамантана с помощью программы МОРАС, в которую входят полуэмпирические квантово-химические методы PM3, MINDO, AM1 и MNDO. Выбор в качестве объекта расчета адамантана и его производных обусловлен их широким применением как в синтезе лекарственных препаратов, так и в получении новых полимерных материалов.

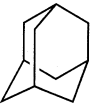
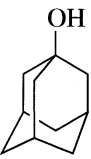
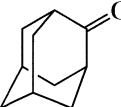
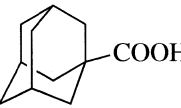
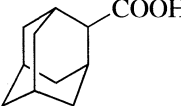
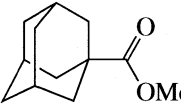
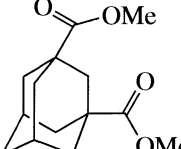
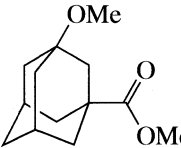
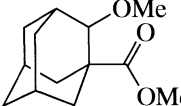
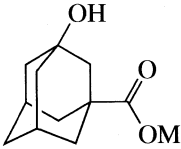
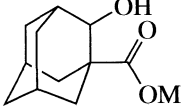
Для выбора метода квантово-химического расчета энтальпий образования кислородсодержащих производных адамантана были использованы вещества с известными экспериментальными значениями энтальпий образования. В качестве таких веществ были взяты 11 соединений: адамантан (1), адамантан-1-ол (2), адамантанон (3), адамантан-1-карбоновая кислота (4), адамантан-2-карбоновая кислота (5), метиловый эфир адамантан-1-карбоновой кислоты (6), метиловый

эфир адамантан-1,3-дикарбоновой кислоты (7), метиловый эфир 3-метоксиадамантан-1-карбоновой кислоты (8), метиловый эфир 2-метоксиадамантан-1-карбоновой кислоты (9), метиловый эфир 3-оксиадамантан-1-карбоновой кислоты (10) и метиловый эфир 2-оксиадамантан-1-карбоновой кислоты (11). Энтальпии образования этих веществ определены экспериментально калориметрическим методом [1–3] и на основе результатов масс-спектрометрических исследований в сочетании с расчетными данными, полученными по схеме Бенсона [4].

Для каждого из перечисленных соединений были выполнены полная оптимизация геометрии молекул и расчет их энтальпий образования методами PM3, MINDO, AM1 и MNDO.

Сравнение результатов квантово-химических вычислений с экспериментальными значениями энтальпий образования выбранного набора веществ, определенных для газовой фазы и конденсированного состояния (табл.1), показывает, что они хорошо коррелируют между собой. Коэффициенты корреляции в обоих случаях снижаются в ряду $AM1 > PM3 > MNDO > MINDO$ и равны: для газовой фазы 0.9995, 0.9993, 0.9984 и 0.9963; для конденсированного состояния 0.9985, 0.9976, 0.9911 и 0.997 соответственно, т.е. для всех методов расчета коэффициенты корреляции близки к единице. Следовательно, при использовании всех методов квантово-химического расчета экспериментальные и рассчитанные значения теплот образования для выбранного набора соединений связаны линейными функциональными зависи-

Таблица 1. Сравнение результатов квантово-химического расчета энтальпий образования ($-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль) выбранного набора соединений с экспериментальными значениями [1–5]

Соединение	Формула	PM3	Δ	MINDO	Δ	AM1	Δ	MINDO	Δ	Эксперимент
1		144.94	-48.36 -52.26 9.84	-8.60	-205.8 -201.9 -143.7	180.81	-16.39 -12.49 45.71	110.37	-86.83 -82.93 -24.73	197.2 [1] 193.3 [3] 135.1 (r) [3]
2		319.66	-69.84 12.56 8.79 8.66	178.12	-210.98 -128.98 -132.75 -132.88	358.70	-30.4 51.6 47.7	275.10	-114.0 -32.01 -35.9	389.1 [3] 307.1 (r) [3] 310.87 [5] 311 (r) [4]
3		263.57	-56.3 19.97	125.89	-193.81 -117.71	281.67	-38.03 38.07	223.94	-95.76 -19.66	319.7 [3] 243.6 (r) [3]
4		505.73	-124.45	325.66	-301.52	542.29	-84.89	438.88	-188.3	627.18 [2]
5		501.40	-141.68	339.55	-303.53	546.53	-96.55	441.37	-201.71	643.08 [2]
6		462.09	-25.91	293.72	-194.28	513.42	25.42	406.64	-81.36	488 (r) [4]
7		795.29	-47.71	591.94	-251.06	844.47	1.47	699.57	-143.43	843 (r) [4]
8		607.11	-38.89	430.81	-215.19	660.98	14.98	528.05	-117.95	646 (r) [4]
9		600.34	-33.66	436.68	-197.32	648.74	14.74	536.09	-97.91	634 (r) [4]
10		642.21	-29.78	478.64	-193.36	689.76	17.76	569.12	-102.88	672 (r) [4]
11		630.96	-30.04	480.08	-180.92	690.97	29.97	571.04	-89.96	661 (r) [4]

Обозначения: (r) – энтальпия образования в газовой фазе; $\Delta = \Delta_f H^\circ_{\text{расч}} - \Delta_f H^\circ_{\text{эксп}}$.

мостями, каждая из которых описывается уравнениями линейной регрессии:

$$\Delta_f H_{\text{расч}}^{\circ} = A \Delta_f H_{\text{экс}}^{\circ} + B; \quad (1)$$

коэффициенты A и B приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, тангенс угла наклона зависимостей снижается: для конденсированного состояния вещества в ряду: $AM1 > PM3 > MINDO > MNDO$, для веществ в газообразном состоянии – в ряду $AM1 > PM3 > MINDO > MNDO$. Самые большие отклонения $\Delta_f H_{\text{расч}}^{\circ}$ от $\Delta_f H_{\text{экс}}^{\circ}$ дает использование метода $MINDO$.

Наибольшую корреляцию с экспериментальными данными обеспечивает использование метода $AM1$. Это позволило выбрать его в качестве основного квантово-химического метода расчета кислородсодержащих производных адамантана. Рассчитанные этим методом теплоты образования выбранных соединений были использованы нами для их приведения к экспериментальным данным. Пересчет проводили с помощью уравнения линейной регрессии (1), связывающего значения $\Delta_f H_{\text{расч}}^{\circ}$, полученные при квантово-химических расчетах методом $AM1$, и экспериментальные значения $\Delta_f H_{\text{экс}}^{\circ}$.

Результаты этих расчетов приведены в табл. 3 и 4. Видно, что для выбранного нами набора соединений при переходе от рассчитанных $\Delta_f H_{\text{расч}}^{\circ}$ к исправленным $\Delta_f H_{\text{расч}}^{\circ}$ с помощью уравнения (1) значения теплот образования отклонения от экспериментально полученных величин (обозначены как Δ и Δ^* соответственно) уменьшаются в 4–5 раз. В результате расхождения снижаются до 0.32–13.14 кДж/моль в газовой фазе и 2.03–17.91 кДж/моль в конденсированном состоянии.

В табл. 5 приведены результаты расчета теплот образования в газовой фазе для 20 кислородсодержащих производных адамантана, выполненные методом $AM1$ с использованием уравнения линейной регрессии (1).

Таким образом, установлена хорошая корреляция между значениями энтальпий образования кислородсодержащих производных адамантана, экспериментально полученными и вычисленными с помощью полумпирического квантово-химического метода $AM1$, позволяющая рекомендовать данный метод для термодинамических расчетов соединений этого класса. Установлены уравнения линейной регрессии, описывающие связь между рассчитанными и экспериментальными значениями теплот образования, позволяющие скорректировать результаты квантово-химических расчетов, максимально приблизив их к эксперимен-

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) для газовой фазы (I) и конденсированного состояния (II)

Метод	I		II	
	A	B	A	B
AM1	0.9420	57.036	0.8248	22.997
PM3	0.8941	35.491	0.7988	–0.6063
MNDO	0.8234	12.437	0.7302	–19.868
MINDO	0.8494	–100.82	0.7383	–129.21

Таблица 3. Сравнение результатов расчета исправленных значений энтальпий образования в газовой фазе

Соединение	$\Delta_f H_{\text{расч}}^{\circ}$	$\Delta_f H_{\text{расч}}^{*}$	$\Delta_f H_{\text{экс}}^{\circ}$	Δ^*
1	180.81	131.40	135.1	–3.70
2	358.7	320.24	307.1 311	13.14 9.24
3	281.67	238.47	243.6	–5.13
6	513.42	484.48	488	–3.52
7	844.47	835.92	843	–7.08
8	660.98	641.13	646	–4.87
9	648.74	628.14	634	–5.86
10	689.76	671.68	672	–0.32
11	690.97	672.97	661	11.97

Обозначение: $\Delta^* = \Delta_f H_{\text{расч}}^{*} - \Delta_f H_{\text{экс}}^{\circ}$.

Таблица 4. Сравнение результатов расчета исправленных значений энтальпий образования в конденсированном состоянии (кДж/моль)

Соединение	$\Delta_f H_{\text{расч}}^{\circ}$	$\Delta_f H_{\text{расч}}^{*}$	$\Delta_f H_{\text{экс}}^{\circ}$	Δ^*
1	180.81	191.33	197.2 193.3	–5.87 –2.03
2	358.7	407.01	389.1	17.91
3	281.67	313.62	319.7	–6.08
4	542.29	629.60	627.18	2.42
5	546.53	634.74	643.08	–8.34

Таблица 5. Результаты расчета энтальпий образования в газовой фазе кислородсодержащих производных адамантана методом AM1

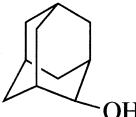
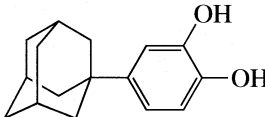
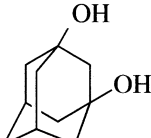
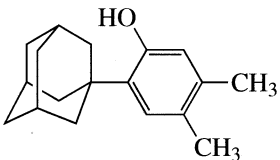
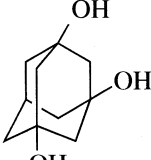
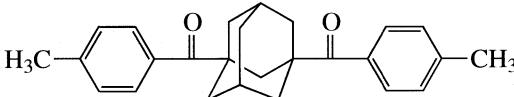
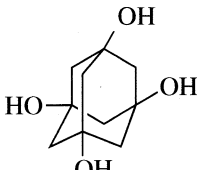
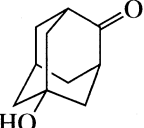
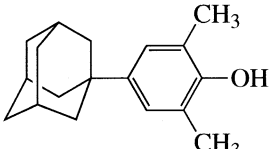
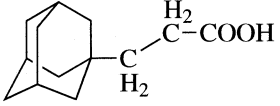
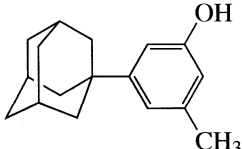
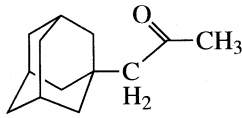
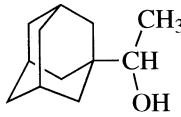
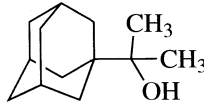
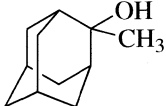
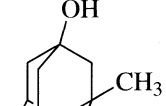
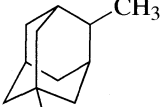
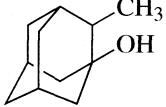
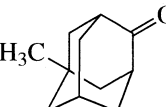
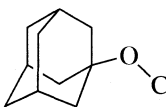
Соединение	$-\Delta_f H^\circ_{\text{расч}}$	$-\Delta_f H^*_{\text{расч}}$	Соединение	$-\Delta_f H^\circ_{\text{расч}}$	$-\Delta_f H^*_{\text{расч}}$
2-Оксиадамантан 	358.98	320.70	1,2-диокси-4-(1'-адамантил)бензол 	398.84	362.98
1,3-Диоксиадамантан 	535.33	507.72	3,4-диметил-6-(1'-адамантил) фенол 	274.54	231.16
1,3,5-Триоксиадамантан 	711.18	694.21	Ди-п-метилбензоил-3,5-адамантан 	310.95	269.77
1,3,5,7-Тетраоксиадамантан 	885.03	878.58	2-кето-5-оксиадамантан 	457.14	424.80
2,6-Диметил-4-(1'-адамантил)фенол 	286.73	244.08	3-(1-адамантил)пропионовая кислота 	594.18	570.13
2-Метил-4-(1'-адамантил)-фенол 	260.56	216.33	1-(2-оксопропиладамантан) 	345.94	306.88
2-Оксиэтил-1-адамантан 	391.78	355.49	2-метил-2-оксиэтил-1-адамантан 	395.01	358.91

Таблица 5. Окончание

Соединение	$-\Delta_f H^\circ_{\text{расч}}$	$-\Delta_f H^{\circ*}_{\text{расч}}$	Соединение	$-\Delta_f H^\circ_{\text{расч}}$	$-\Delta_f H^{\circ*}_{\text{расч}}$
2-Метил-2-оксиадамантан 	362.51	324.45	1-окси-3-метиладамантан 	373.97	336.60
2-Метил-5-оксиадамантан 	372.42	334.96	2-метил-3-оксиадамантан 	369.91	332.30
5-Метил-2-адамантанон 	297.08	255.06	1-метоксиадамантан 	324.00	283.61

тальным значениям. С помощью этого метода рассчитаны энтальпии образования 20 кислородсодержащих производных адамантана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988. С. 29–30.
2. Steele W.V., Carson A.S., Laye & Rosser C.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1973. V. 69. P. 1257.
3. Мирошниченко Е.А., Лебедев В.П., Матюшин Ю.Н. // Докл. АН. 2002. Т. 383. № 4. С. 497.
4. Зауэр О.А. Закономерности ионизации и фрагментации замещенных адамантанов в газовой фазе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1986. 21 с.
5. Arora M., Steele W.V. // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. P. 403.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

THERMOCHEMISTRY & NBO ANALYSIS OF PEPTIDE BOND: INVESTIGATION OF BASIS SETS AND BINDING ENERGY

© 2009 A. Tahan*, F. Mollaamin**, M. Monajjemi*

*Department of Chemistry, Science & Research Campus, Islamic Azad University, Tehran, Iran P.O.

**Department of Chemistry, Qom Branch, Islamic Azad University, Qom, Iran

E-mail address: m_monajjemi@yahoo.com

Received February 26, 2008

Abstract – Ab initio methods were used to analyze the structure, energetic and binding energy of the five began dipeptides with methionine, Met-Gly, Met-Ala, Met-Ser, Met-Cys and Met-Thr dipeptides, in gas phase. The structures of the dipeptides and involved amino acids in them were optimized by using Hartree–Fock and Dft methods and 3-21G(d), 3-31G(d), 6-311G, 6-311G(d) and 6-311 + G(d) basis sets. The effect of basis sets and electron correlations were analyzed with special emphasis on the calculated binding energies and thermodynamic functions. All used methods revealed that Met-Thr has the highest binding energy among all of the five dipeptide molecules. These numerical results suggest that Thr donates the proton easier than other four amino acids and it has the most tendency to join with methionine and it forms the most strong bond with methionine. This fact may be the reason behind the obtained high binding energies for Met-Thr at all levels. From comparison of the values of binding energy for dipeptides in different levels of theory, we could identify that the order of tendency for joint with methionine is Thr > Gly > Ala > Cys > Ser. Also, these data represented that the highest binding energy provide in HF/6-311G level for all of the dipeptides (14.4202, 11.2387, 8.3267, 9.8853, 17.3362 kcal mol⁻¹ for dipeptides 1–5, respectively). Moreover, natural bond orbital (NBO) analysis demonstrated that the effect of basis sets and electron correlations on σ_{N1-C2} bonding orbital occupancy is the same as the basis set and electron correlation effects on binding energy of dipeptides in all cases. The obtained results from studying the effect of basis sets and electron correlations on binding energy, NMR and NBO properties showed that the effect of basis sets is almost independent of molecular structure and computational method, while electron correlation effects are relatively dependent to molecular structure and basis set type. In investigating the effect of basis sets and electron correlations on binding properties, the NBO results are in good agreement with the energetic and thermochemistry data at all levels of calculations.

INTRODUCTION

The formation of peptide bonds is the basic requirement for the structure of all proteins and consequently for the development and continuation of life. Therefore, the peptide bonds are always a matter of intense investigation in biology, physics and chemistry. The formation of a peptide bond between two amino acids is an instance of a condensation reaction. The two molecules of amino acids join covalently to form the bond together and to eliminate a molecule of water.

Since glycine and alanine are the two most simple amino acids, the peptide bonds containing them are the most extensively studied by the theoreticians using ab initio quantum mechanical calculations [1–5 and the references therein]. Furthermore, solvent effects have been also studied on dipeptide structures [6–8 and the references therein].

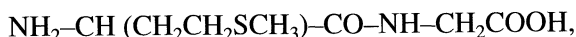
But also, there is experimental and theoretical published data about began dipeptides with methionine. Methionine is one of only two amino acids encoded by a single codon (AUG) in the standard genetic code. The codon AUG is also significant in protein synthesis. It carries the start message for a Ribosome to begin protein translation from mRNA. As a consequence, me-

thionine is incorporated into the N-terminal position of all proteins in eukaryotes and archaea during translation, although it is usually removed by post-translational modification. Methionine can also occur at other positions in the protein.

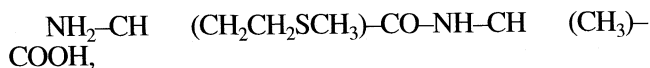
B. Ivanova has carried out the part of systematic studies on Met-His and His-Met dipeptides and also Met-Gly-Gly and Gly-Gly-Met tripeptides in point of view of structural and IR-spectral characterizations [9, 10]. In addition, Reedjik has investigated Au (III) and Pt (II) complexes with methionine containing peptides and proteins arises from their potential antitumor effect [11, 12].

For above mentioned reasons, in this work, we investigated the structure and energetic of the dipeptides which begin with methionine in gas phase and neutral form:

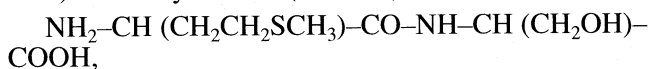
1) methionyl–glycine (Met-Gly)



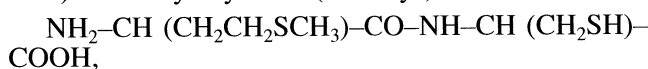
2) methionyl–alanine (Met-Ala)



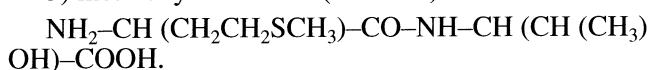
3) methionyl-serine (Met-Ser)



4) methionyl-cysteine (Met-Cys)



5) methionyl-threonine (Met-Thr)



When methionine combines with other amino acids to form a dipeptide, donates a hydroxyl group and other amino acids remove a proton and the releasing water molecule. In this paper, we used Hartree-Fock and DFT methods with different basis sets to calculate the structure and energy of dipeptide molecules. The basic interest of the present study is to analyze the effect of basis sets and electron correlations in DFT level on the structure, binding energy and thermodynamic functions, NBO and NMR properties. In addition, we compared the energetic and thermochemistry results with NBO (natural bond orbital) data and the agreement between them. Unfortunately, because of limitation of computational resources, we could not study the effect of basis sets and electron correlations using of high level ab initio quantum mechanical methods.

COMPUTATIONAL DETAILS

Geometry optimizations were performed by using Hartree-Fock (HF) and Beck's three parameter hybrid with the Lee-Yang-Parr correlation functional, B3LYP [13, 14], methods with the 3-21G(*d*), 6-31G(*d*), 6-311G, 6-311G(*d*) and 6-311 + G(*d*) basis sets on Met-Gly, Met-Ala, Met-Ser, Met-Cys, Met-Thr, Gly, Ala, Cys, Ser, Thr, Met and water. Energy minimum molecular geometries were located by minimizing energy, with respect to all geometrical coordinates without imposing any constraints. The nature of the stationary points for compounds has been fixed by the imaginary frequencies. For minimum state structures, only real frequency values were accepted. The vibrational frequencies of optimized molecules were calculated in temperature of 298.150 K and pressure of 1.0 atmosphere by using same method and basis set for optimization. The binding energies for all of the five dipeptides were calculated at all of the above theoretical methods, with and without the ZPE. The thermodynamic functions (all corrected for the zero point energy), i.e. E_0 , enthalpy H (sum of electronic and thermal enthalpy), Gibbs free energy G (sum of electronic and thermal free energy) and entropy S , were calculated according to the following relations:

$$E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}},$$

$$H = E + RT, \quad G = H - TS,$$

as defined in the output of the frequency calculation in GAUSSIAN manual. Finally, using the corresponding

calculated thermodynamic data for initial and final states, ΔH , ΔS , ΔG were also determined.

In [15, 16] nuclear magnetic shielding calculations were carried out on optimized structures using same method and basis set for optimization and the values of symmetric shielding ($\Delta\sigma$) and asymmetry shielding (η) were calculated by below formulas:

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}), \quad (1)$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{33} - \frac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22}), \quad (2)$$

and

$$\eta = |\sigma_{22} - \sigma_{11}| / |\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}}|. \quad (3)$$

NBO analysis was then performed on optimized structures by using the same method and basis set for optimization by the NBO 3.1 program [17, 18]. The natural charges of N1, C2, O4 atoms, the bonding and antibonding orbital occupancies in the optimized structures of compounds 1-5, the stabilization energies associated with $\sigma_{\text{N1-C2}} \rightarrow \sigma_{\text{C2-O4}}^*$, $\sigma_{\text{N1-C2}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-C3}}^*$, $\pi_{\text{C2-O4}} \rightarrow \pi_{\text{C2-O4}}^*$ delocalizations and also $\sigma_{\text{N1-C2}}$ and $\sigma_{\text{C2-O4}}$ bonds deviation were calculated by using NBO analysis. In the NBO analysis, the electronic wave functions are interpreted, in terms of a set of occupied Lewis and a set of unoccupied non-Lewis localized orbitals. The delocalization effects (or donor-acceptor charge transfers) can be estimated from the presence of off-diagonal elements of the Fock matrix in the NBO basis. The NBO program searches for an optimal natural Lewis structure, which has the maximum occupancy of its occupied NBOs, and in general agrees with the pattern of bonds and lone pairs of the standard structural Lewis formula. Therefore, the new orbitals are more stable than pure Lewis orbitals, stabilizing the wave function and giving a set of molecular orbital equivalent to canonical molecular orbital. All calculations in present work were performed by using the GAUSSIAN 98 program [19].

RESULTS AND DISCUSSION

Hartree-Fock and Beck's three parameter hybrid with the Lee-Yang-Parr correlation functional, B3LYP, methods with the 3-21G(*d*), 6-31G(*d*), 6-311G, 6-311G(*d*) and 6-311 + G(*d*) basis sets were used for geometry optimizations of dipeptides 1-5 and involved amino acids in them. Binding energies for dipeptides were calculated as the difference between the sum of the equilibrium energies from the two individual amino acids in the initial state and that from the final state (dipeptide molecule + water).

The obtained results demonstrated that Met-Thr has the highest binding energy and enthalpy among all of the considered dipeptide molecules at all levels of cal-

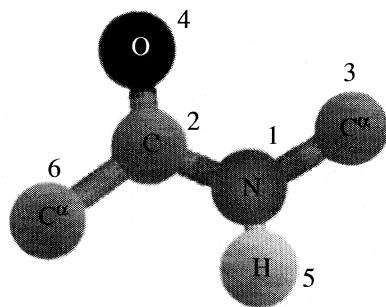


Fig. 1. The structure of the peptide bond taken from considered dipeptides in present work.

culations, (see Table 1, Fig. 1 and 2). these numerical results suggest that Thr donates the proton easier than other four amino acids and has the most tendency to join with methionine and it forms the most strong bond with methionine. this fact may be the reason behind the obtained high binding energies for Met-Thr at all levels. From comparison of the values of binding energy and enthalpy for dipeptides in different levels of theory, we could identify that the order of tendency for joint with methionine is Thr > Gly > Ala > Cys > Ser. In addition, the thermochemistry calculations showed that Met-Thr has also the highest Gibbs free energy among these compounds. hence; the formation of peptide bond in Met-Thr is the most spontaneity process among these five processes.

These results also revealed that Met-Ser has the highest ZPE^c of binding and the lowest binding Gibbs free energy among five considered dipeptide molecules at all levels of calculations. These results may be explained based on this fact that there is a hydroxyl functional group in the structure of serine amino acid. Furthermore, the energetic and thermochemistry data represented that the highest binding energy, enthalpy and Gibbs free energy provide in HF/6-311G level for all of the compounds 1–5. The total of the obtained results indicated that the split valance basis set of 6-311G makes the highest binding energy, enthalpy, Gibbs free energy and dipole moment for considered dipeptides in both HF and DFT level of theory. Now, we investigate the effect of basis sets and electron correlations on properties of dipeptides 1–5.

Corrected zero-point energy. The energy of the zero-point vibrational frequency is different in the initial and final states. This difference is termed here as ZPE^c . As it can be seen, Table 1 demonstrated the basis set and electron correlation effects on ZPE^c of binding of dipeptides. These data reveal that both split valance (6-311G (d) vs. 6-31G (d) results) and polarized (6-311G (d) vs. 6-311G results) basis sets increase ZPE^c of binding in all cases. While the effect of grown basis set (6-31G (d) vs. 3-21G (d) results) and diffuse functions (6-311G (d) vs. 6-311 + G (d) results) is negligible on ZPE^c of binding. These results recall that electron correlations in DFT level decrease evidently

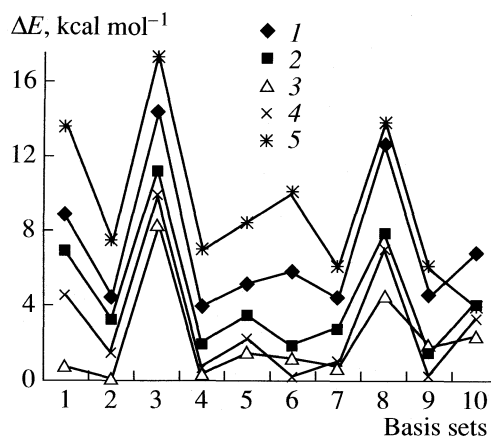


Fig. 2. Graphical representation of the binding energies of the five dipeptide molecules calculated at HF and DFT levels with different basis sets; 1 – Met-Gly, 2 – Met-Ala, 3 – Met-Ser, 4 – Met-Cys, 5 – Met-Thr.

ZPE^c in these compounds. It is interesting to note that the electron correlation effect on ZPE^c is dependent to dipeptide structure in some extent.

Binding energy. Table 1 also allows an analysis of the influence of basis set at the different levels of theory on binding energy. As it is observed, the grown basis set decrease binding energy extremely in these molecules. This deduction is the more evident in Hartree–Fock level. For example, binding energy of Met-Thr decreases from 13.6660 to 7.3164 kcal mol⁻¹. The split valance of basis set decrease slowly binding energy in most occasions. Adding polarized functions also decrease severely binding energy in both HF and DFT level. On the other hand, additions of diffuse functions to heavy atoms increase obviously binding energy in most cases. Furthermore, these results recall that electron correlations often decrease binding energy. But, they are almost dependent to dipeptide structure. For instance, electron correlations cause to sever deduction of binding energy of Met-Thr in all cases. Contrary, they cause to increase binding energy of Met-Ser in most occasions. We point out that the effect of basis sets and electron correlations on binding E_0 is the same as binding energy.

Binding enthalpy. The obtained results reveal that the grown basis set decrease relatively intense binding enthalpy in most cases and the most deduction is seen in Met-Thr. Also, the split valance of basis set decrease binding enthalpy in these molecules. Moreover, adding polarized functions decrease strongly binding enthalpy, while additions of diffuse functions to heavy atoms increase binding enthalpy in all occasions. At last, the electron correlations decrease binding enthalpy. However, this deduction is comparatively dependent to dipeptide structure and basis set type. For example, the electron correlations with 3-21 G(d) basis set decrease binding enthalpy in most occasions, while they with

Table 1. Calculated binding energies (kcal mol^{-1}), calculated thermodynamic functions (enthalpies, Gibbs free energies (kcal mol^{-1}) and entropies ($\text{in kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)), the dipole moment values (μ , D), symmetric ($\Delta\sigma$) and asymmetric (η) chemical shielding (ppm), for dipeptides 1–5 in different levels of theory

Method	ΔZPE^c	ΔE	ΔE_0	ΔH	ΔS	ΔG	μ	$\Delta\sigma$			η				
								N1	C2	O4	N1	C2	O4		
Met-Gly															
HF/3-21G*	1.283	8.866	10.149	9.384	0.00485	7.939	6.080	-40.197	52.427	40.234	-0.589	4.117	10.877		
HF/6-31G*	1.568	4.510	6.078	5.375	0.00588	3.623	6.399	-11.197	78.271	282.950	-5.584	2.033	0.512		
HF/6-311G	1.125	14.420	15.545	14.213	-0.00077	14.458	7.448	-35.812	56.687	78.687	15.267	4.323	5.960		
HF/6-311G*	1.679	3.997	5.676	4.792	0.00679	2.742	6.376	-22.633	78.693	249.813	3.141	2.347	0.839		
HF/6-311 + G*	1.704	5.156	6.860	5.958	0.00469	0.559	6.551	-26.521	69.813	187.436	-2.256	1.691	1.381		
B3LYP/3-21G*	1.438	5.777	7.215	6.467	0.00306	0.555	5.636	25.657	81.983	377.976	-3.503	1.806	0.087		
B3LYP/6-31G*	1.535	4.383	5.918	5.117	0.00416	3.878	5.458	-4.472	61.738	129.152	-14.030	2.699	2.112		
B3LYP/6-311G	0.990	12.600	13.589	12.361	-0.00047	12.233	6.302	-124.128	2.609	-453.6	0.488	104.064	2.023		
B3LYP/6-311G*	1.549	4.527	6.076	5.211	0.00374	4.093	5.631	-66.280	42.767	-88.678	0.295	4.968	5.953		
B3LYP/6-311 + G*	1.536	6.861	8.397	7.576	0.00445	6.248	5.802	-77.708	31.407	-172.371	0.061	7.100	3.380		
Met-Ala															
HF/3-21G*	1.643	6.971	8.614	7.668	0.00574	5.969	7.516	-2.570	36.091	28.033	19.891	2.850	10.016		
HF/6-31G*	1.803	3.142	4.944	4.0424	0.00418	2.797	6.743	-20.385	-13.062	-171.203	0.849	-11.394	2.710		
HF/6-311G	1.623	11.239	12.861	11.890	0.00564	10.206	8.307	-30.996	-24.160	-224.501	1.018	10.354	2.674		
HF/6-311G*	1.986	2.021	4.007	2.864	0.00409	1.625	6.794	-25.506	-8.889	-190.436	0.368	18.568	2.636		
HF/6-311 + G*	1.941	3.393	5.334	4.223	0.00452	2.875	6.906	-32.123	-17.040	-212.990	0.276	10.108	2.429		
B3LYP/3-21G*	1.884	1.886	3.770	2.743	0.00416	1.502	6.999	-14.130	25.274	-29.222	2.528	3.838	9.384		
B3LYP/6-31G*	1.804	2.728	4.532	3.515	0.00515	1.980	6.437	-33.642	-13.672	-209.435	0.206	10.560	2.216		
B3LYP/6-311G	1.561	7.852	9.413	8.485	0.00627	6.349	7.789	-46.048	-22.120	-269.932	0.359	8.541	2.111		
B3LYP/6-311G*	-	1.512	-	-	-	-	6.515	-38.260	-9.915	-228.186	-0.056	16.525	2.299		
B3LYP/6-311 + G*	1.806	4.044	5.850	4.810	0.00452	3.256	6.747	-46.582	-21.274	-262.350	-9.026	8.225	2.049		
Met-Ser															
HF/3-21G*	2.119	0.769	2.888	1.599	0.00203	0.996	2.379	-91.604	22.204	-163.82	0.334	1.578	0.342		
HF/6-31G*	1.920	0.154	2.074	1.173	0.00125	0.801	2.289	-99.017	-0.961	-299.46	0.228	95.379	0.918		
HF/6-311G	1.874	8.327	10.200	8.939	0.00138	8.526	2.677	-124.960	-42.341	-377.845	0.207	16.546	1.074		
HF/6-311G*	2.329	-0.424	1.905	0.521	0.00102	0.216	2.395	-111.389	4.700	-322.879	0.309	21.798	0.949		
HF/6-311 + G*	2.329	1.452	3.781	2.404	0.00128	2.022	2.344	86.584	-15.526	-323.47	-0.161	48.229	0.933		

Table 1. (Contd.)

Method	ΔZPE^c	ΔE	ΔE_0	ΔH	ΔS	ΔG	μ	$\Delta\sigma$			η		
								N1	C2	O4	N1	C2	O4
B3LYP/3-21G*	1.692	1.259	2.952	2.017	0.00509	0.500	4.960	-80.598	27.240	-198.15	0.669	1.289	0.581
B3LYP/6-31G*	1.795	0.650	2.445	1.392	0.00412	0.166	4.943	-230.741	15.894	-101.29	0.708	4.135	0.215
B3LYP/6-311G	1.843	4.528	6.371	5.147	0.00246	4.146	2.796	-125.592	16.292	-326.051	0.101	0.064	0.620
B3LYP/6-311G*	2.243	1.822	4.064	0.947	0.00146	-1.382	2.621	-116.816	24.801	-277.506	0.028	0.469	0.628
B3LYP/6-311 + G*	1.955	2.406	4.361	3.202	0.00089	2.941	5.174	-127.602	14.640	-375.150	-0.029	6.704	0.837
Met-Cys													
HF/3-21G*	1.904	4.545	6.449	5.282	0.00189	4.720	5.112	-39.166	9.006	-242.190	0.401	20.004	2.293
HF/6-31G*	1.708	1.485	3.192	2.374	0.00140	1.958	5.489	-54.946	-14.990	-369.960	0.593	14.015	1.905
HF/6-311G	1.558	9.885	11.443	10.367	0.00248	9.626	6.263	-69.269	-27.299	-439.614	-0.270	10.140	1.966
HF/6-311G*	2.105	0.642	2.748	1.485	0.00124	1.116	5.484	-63.738	-8.718	-389.900	0.491	25.807	1.916
HF/6-311 + G*	2.108	2.156	4.263	3.006	0.00138	2.594	5.616	-12.103	123.490	-388.618	18.647	-0.457	1.888
B3LYP/3-21G*	2.049	0.2496	2.298	1.133	0.00192	0.658	4.262	-35.793	30.587	-83.897	0.503	4.235	3.993
B3LYP/6-31G*	1.882	1.0387	2.9205	1.774	0.00048	1.631	4.738	-61.803	-1.848	-397.725	-0.366	-96.868	1.662
B3LYP/6-311G	1.549	7.060	8.609	7.553	0.00169	6.782	5.256	-0.285	-6.510	470.300	-78.850	35.119	1.659
B3LYP/6-311G*	1.923	0.358	2.280	1.065	0.00053	0.910	4.750	-77.089	-53.204	-414.776	-0.544	31.249	1.710
B3LYP/6-311 + G*	1.977	3.293	5.270	4.431	0.00054	3.882	4.940	-80.788	1.673	-410.345	-0.372	119.092	1.691
Met-Thr													
HF/3-21G*	1.067	13.666	14.733	13.928	0.00806	11.526	2.463	-95.364	3.627	-305.790	0.4593	4.241	0.135
HF/6-31G*	1.635	7.316	8.951	8.188	0.00347	7.1549	2.633	-96.338	-11.330	-347.860	0.191	6.197	0.640
HF/6-311G	1.1496	17.336	18.486	17.599	0.00614	15.769	6.093	-119.314	-392.560	-19.543	0.256	0.527	3.497
HF/6-311G*	1.962	7.004	8.965	7.793	0.00362	6.714	5.158	-108.679	-5.629	-362.795	0.173	13.216	0.641
HF/6-311 + G*	3.106	8.511	11.617	9.292	0.00702	11.634	4.991	-110.108	-9.145	-357.779	0.177	7.927	0.626
B3LYP/3-21G*	1.039	9.980	11.020	10.319	0.00995	7.352	5.866	-99.624	15.886	-215.574	0.473	0.026	-0.023
B3LYP/6-31G*	1.822	6.207	8.029	6.925	0.00324	5.958	4.985	-101.290	15.894	-302.741	0.215	4.135	0.708
B3LYP/6-311G	1.069	13.728	14.797	13.994	0.00702	11.634	5.869	-124.485	4.428	-376.111	0.484	4.777	0.164
B3LYP/6-311G*	1.823	6.094	7.917	6.765	0.00299	5.874	5.127	-118.688	11.643	-346.337	0.445	2.833	0.283
B3LYP/6-311 + G*	1.720	8.810	10.529	9.438	0.00448	8.103	4.674	31.948	-1.936	-341.022	0.390	4.419	0.298

Note. Values ΔZPE^c corrected by multiplying by scaling factors 0.8929 and 0.9804 in HF/6-31G (d) and B3LYP/6-31G (d) levels of theory, respectively.

6-311 + G(d) basis set increase binding enthalpy in all cases (See Table 1).

Binding entropy. As it is observed in Table 1, the grown basis set often decrease binding entropy in these molecules. The split valance of basis set hasn't specific effect on binding entropy in most cases. Adding polarized functions also decrease binding entropy in both HF and DFT level. On the other hand, additions of diffuse functions to heavy atoms increase binding entropy in most occasions. Contrary, the electron correlations decrease binding entropy. But, they are almost dependent to dipeptide structure.

Binding Gibbs energy. The Table data reveal that the grown basis set decrease binding Gibbs free energy in most cases. Also, the split valance of basis set often decrease binding free energy in these molecules. Moreover, Adding polarized functions decrease strongly binding free energy in all cases. But, additions of diffuse functions to heavy atoms increase binding free energy in dipeptides. At last, the electron correlations decrease binding free energy. However, this deduction is relatively dependent to dipeptide structure. For instance, the electron correlations decrease binding free energy in Met-Thr in all cases; while they increase binding free energy in Met-Gly in most cases (see Table 1).

Dipole moment. We were reported dipole moment of dipeptide molecules in Table 1 at different levels of theory. The results of all methods reveal that Met-Ala and Met-Ser have the highest and lowest dipole moment, respectively, among these compounds. The greatest dipole moment also is perceived in HF/6-311G level of theory for mentioned dipeptides (the values of 7.4480, 8.3067, 2.6769, 6.2632 and 6.0928 D, respectively, for compounds 1–5). The Table data demonstrate that the grown basis set hasn't main effect on dipole moment of dipeptides. But, split valance of basis set often increase dipole moment, while adding polarized functions to heavy atoms decrease dipole moment in all cases. In addition, the addition of diffuse functions increases dipole moment in these dipeptides. Here, it is pointed out that the electron correlation effects in DFT level on dipole moment is almost dependent to dipeptide structure. For example, the electron correlations decrease dipole moment in Met-Gly, Met-Ala and Met-Cys. However, they increase dipole moment in Met-Ser.

The peptide bond length. Table 2 shows the effect of basis sets and electron correlations on peptide bond length. The Table data demonstrate that grown basis set and adding polarized functions increase peptide bond length, while diffuse functions decrease peptide bond length in most occasions. But split valance of basis set hasn't important effect on peptide bond length. Electron correlations also increase evidently peptide bond length in most cases. So, it can be concluded that the results of basis set and electron correlation effects on peptide bond length are in reasonable agreement with ener-

getic and thermochemistry results. In addition, the results of X-ray crystallographic studies on similar molecules represent that peptide bond length (N1–C2) is in range of 1.32–1.33 Å [20]. Therefore, the data deviation of experimental values is in range of 0.01–0.04 Å. These results also indicate that B3LYP method overestimates the bond distances and HF/6-311 level makes the most correlation with experimental values. The above deviations in the geometrical parameters between the experimental and theoretical values can be accounted for from the fact that the structure determined for the solid state involves the intermolecular interactions whereas the results of the calculations are applicable to the gas phase.

Atomic charges. Based on calculated charges by using NBO, can be revealed that the grown basis set increase positive and negative charges on involved atoms in peptide bond (N1, C2, O4), while split valance of basis set decrease negative charge on N1 atom and increase positive and negative charges on atoms of carbonyl group (C, O). It is an interesting point which split valance of basis set makes differences between atomic species. On the other hand, adding polarized functions to heavy atoms increase positive and negative charges on N1, C2, O4 atoms of peptide bond. But, addition of diffuse functions increase negative charge on N atom and decrease atomic charges on atoms of carbonyl group (C2, O4) in most occasions. So, diffuse basis sets also make differences between atomic types. Electron correlations decrease severely positive and negative charges on involved atoms in peptide bond in all cases (see Table 2).

Resonance energy. From data of Table 2, we can conclude that the resonance energy for $\sigma_{\text{N1-C2}} \rightarrow \sigma_{\text{C2-O4}}^*$, $\sigma_{\text{N1-C2}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-C3}}^*$, $\pi_{\text{C2-O4}} \rightarrow \pi_{\text{C2-O4}}^*$ delocalizations often decrease with grown basis set. Contrary, resonance energy of these delocalizations increase by increasing of split valance in most cases. Also, adding polarized functions increase resonance energy for $\sigma_{\text{N1-C2}} \rightarrow \sigma_{\text{C2-O4}}^*$, $\sigma_{\text{N1-C2}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-C3}}^*$ delocalizations and decrease resonance energy for $\pi_{\text{C2-O4}} \rightarrow \pi_{\text{C2-O4}}^*$ delocalization. So, it can be revealed that polarized functions make differences in influence on delocalization. But, addition of diffuse functions to heavy atoms decrease all of the considered delocalizations in most occasions.

Moreover, electron correlations result the deduction of resonance energy for $\sigma_{\text{N1-C2}} \rightarrow \sigma_{\text{C2-O4}}^*$, $\sigma_{\text{N1-C2}} \rightarrow \sigma_{\text{N1-C3}}^*$ delocalizations while they result the increase of resonance energy for $\pi_{\text{C2-O4}} \rightarrow \pi_{\text{C2-O4}}^*$ delocalization. Consequently, electron correlations also make differences in influence of resonance energy delocalizations. So, it is seen that the effect of electron correlations on resonance energy for $\sigma \rightarrow \alpha^*$ delocalizations is in good agreement with energetic results.

Table 2. Calculated bond length, natural charges, resonance energies (E_2), bonding and antibonding orbital occupancies, σ bonds deviation (Dev) for involved atoms and bonds in peptide bond of dipeptides 1–5 using NBO analysis based on the optimized structures in different levels of theory

Method	Bond length N1-C2	Natural Charges			E_2 , (kcal mol ⁻¹)				Occupancies						Dev $\sigma_{\text{N1-C2}}$	Dev $\sigma_{\text{C2-O4}}$	
		N1	C2	O4	$\sigma_{\text{N1-C2}} \uparrow$	$\sigma_{\text{C2-O4}}^* \uparrow$	$\sigma_{\text{N1-C2}} \uparrow$	$\sigma_{\text{C2-O4}}^* \uparrow$	$\pi_{\text{C2-O4}} \uparrow$	$\sigma_{\text{N1-C2}}^*$	$\sigma_{\text{C2-O4}}^*$	$\pi_{\text{C2-O4}}^*$					
Met-Gly																	
HF/3-21G*	1.347	-0.76680	0.8022	-0.67222	-	2.34	1.14	1.99144	1.99604	1.99238	0.06073	0.03607	0.20279	N -	C 20.3		
HF/6-31G*	1.349	-0.74217	0.84447	-0.73042	0.84	1.53	1.13	1.98965	1.99395	1.99131	0.05912	0.03573	0.18820	N -	O 25.5		
HF/6-311G	1.344	-0.68391	0.79998	-0.73540	1.05	1.51	1.90	1.98979	1.99116	1.98900	0.05287	0.04697	0.20242	N -	C 21.3		
HF/6-311G*	1.349	-0.70424	0.84688	-0.73020	1.60	1.60	1.12	1.98931	1.99303	1.99045	0.05924	0.03188	0.19046	N -	O 25.3		
HF/6-311 + G*	1.348	-0.71300	0.83415	-0.72981	1.19	1.39	1.38	1.99015	1.99221	1.98971	0.05861	0.03890	0.18927	N -	C 24.5		
B3LYP/3-21G*	1.359	-0.65875	0.62577	-0.56107	-	1.57	1.12	1.99115	1.99640	1.99186	0.07707	0.06537	0.26820	N -	O 27.4		
B3LYP/6-31G*	1.362	-0.66013	0.69105	-0.63382	0.61	1.28	1.21	1.98961	1.99485	1.99173	0.07371	0.04480	0.26109	N -	C 20.0		
B3LYP/6-311G	1.358	-0.61073	0.65886	-0.64854	0.68	1.21	1.66	1.98898	1.99311	1.99036	0.06750	0.06370	0.26841	N -	O 23.4		
B3LYP/6-311G*	1.359	-0.63111	0.70185	-0.64659	1.11	1.32	1.22	1.98841	1.99375	1.99081	0.07313	0.03831	0.26604	N -	C 27.9		
B3LYP/6-311 + G*	1.359	-0.63791	0.68546	-0.64769	0.85	1.10	1.37	1.98954	1.99292	1.99035	0.07303	0.05086	0.25721	N -	O 26.9		
Met-Ala																	
HF/3-21G*	1.342	-0.75076	0.81205	-0.70679	-	2.26	1.22	1.99249	1.99550	1.98403	0.05421	0.01555	0.24899	N 1.2	C 4.8		
HF/6-31G*	1.344	-0.73520	0.84924	-0.77282	0.71	1.78	0.77	1.99066	1.99449	1.99025	0.05457	0.01402	0.22849	N -	O 6.0		
HF/6-311G	1.345	-0.69313	0.81283	-0.77602	0.86	1.58	1.97	1.98967	1.98998	1.98749	0.04904	0.04001	0.22149	N 1.6	C 4.8		
HF/6-311G*	1.345	-0.70343	0.85387	-0.77687	1.33	1.83	1.29	1.98913	1.99168	1.98967	0.05471	0.02930	0.21161	N 1.6	O 5.8		
HF/6-311 + G*	1.345	-0.70652	0.83857	-0.77269	1.04	1.48	1.22	1.99034	1.99171	1.98996	0.05500	0.02703	0.21522	N 1.6	C 19.1		
B3LYP/3-21G*	1.348	-0.62603	0.64274	-0.58640	-	1.41	2.16	1.99308	1.99450	1.97717	0.06251	0.02195	0.35361	N 1.2	O 21.5		
														N 1.6	C 15.8		
														C 2.5	O 18.6		
														N -	C 17.8		
														C 3.1	O 17.5		
														N 1.2	C 6.3		
														C 3.1	O 7.5		

Table 2. (Contd.)

Method	Bond length N1-C2	Natural Charges			E_2 , (kcal mol ⁻¹)				Occupancies						Dev $\sigma_{\text{N1-C2}}$	Dev $\sigma_{\text{C2-O4}}$
		N1	C2	O4	$\sigma_{\text{N1-C2}}$ ↑	$\sigma_{\text{C2-O4}}$ ↑	$\sigma_{\text{N1-C2}}$ ↑	$\sigma_{\text{C2-O4}}$ ↑	$q_{\text{N1-C2}}$	$q_{\text{C2-O4}}$	$p_{\text{C2-O4}}$	$q_{\text{N1-C2}}^*$	$q_{\text{C2-O4}}^*$	$p_{\text{C2-O4}}^*$		
B3LYP/6-31G*	1.352	-0.64013	0.69419	-0.67415	—	1.28	1.39	1.39	1.99131	1.99397	1.98477	0.06329	0.01854	0.32036	N — C 2.6	C 5.8 O 6.8
B3LYP/6-311G	1.355	-0.60428	0.67157	-0.68793	0.53	1.17	2.17	2.17	1.99014	1.99138	1.98393	0.05884	0.04373	0.31352	N 1.6 C 2.4	C 17.0 O 18.8
B3LYP/6-311G*	1.352	-0.61816	0.70709	-0.69121	0.88	1.36	1.57	1.57	1.98941	1.99216	1.98570	0.06350	0.03158	0.30232	N 1.6 C 2.6	C 13.4 O 15.5
B3LYP/6-311 + G*	1.353	-0.61971	0.68793	-0.68944	0.72	1.06	1.57	1.57	1.99052	1.99179	1.98621	0.06461	0.03212	0.30208	N — C 3.2	C 16.0 O 15.6
Met-Ser																
HF/3-21G*	1.348	-0.76709	0.80322	-0.67675	—	2.62	1.07	1.07	1.99199	1.99558	1.99249	0.05992	0.01796	0.22009	N 1.8 C 3.3	C 9.4 O 12.0
HF/6-31G*	1.349	-0.74076	0.84666	-0.73973	0.91	2.01	0.68	0.68	1.99000	1.99445	1.99338	0.05947	0.01427	0.21023	N — C 2.8	C 6.9 O 8.3
HF/6-311G	1.349	-0.69633	0.80466	-0.73581	1.08	1.81	1.04	1.04	1.98874	1.99254	1.99216	0.05343	0.01695	0.22164	N 1.7 C 2.6	C 10.2 O 11.7
HF/6-311G*	1.350	-0.70578	0.85014	-0.73984	1.66	2.00	0.64	0.64	1.98847	1.99341	1.99358	0.05972	0.01173	0.20932	N 1.7 C 3.0	C 3.7 O 4.0
HF/6-311 + G*	1.350	-0.71222	0.84074	-0.73615	1.28	1.64	0.62	0.62	1.98999	1.99337	1.99299	0.05948	0.01287	0.20904	N 1.7 C 3.0	C 4.6 O 4.2
B3LYP/3-21G*	1.371	-0.65075	0.64701	-0.54855	—	1.75	1.53	1.53	1.99147	1.99502	1.99211	0.07949	0.01683	0.28753	N 1.8 C 3.5	C 7.6 O 8.9
B3LYP/6-31G*	1.368	-0.65461	0.69970	-0.62727	0.58	1.54	1.06	1.06	1.98988	1.99425	1.99247	0.07667	0.01348	0.27562	N 1.0 C 3.1	C 4.0 O 4.5
B3LYP/6-311G	1.363	-0.61798	0.66340	-0.64581	0.71	1.36	1.47	1.47	1.98883	1.99259	1.99099	0.06799	0.01516	0.29982	N 1.9 C 3.0	C 3.5 O 3.6
B3LYP/6-311G*	1.360	-0.63076	0.70360	-0.65086	1.09	1.55	1.10	1.10	1.98832	1.99294	1.99159	0.07285	0.01589	0.28112	N 1.9 C 3.2	C 5.8 O 6.6
B3LYP/6-311 + G*	1.366	-0.62751	0.69509	-0.63875	0.81	1.28	0.99	0.99	1.98945	1.99283	1.99169	0.07730	0.01541	0.27368	N — C 3.7	C 5.4 O 5.2
Met-Cys																
HF/3-21G*	1.353	-0.76766	0.81086	-0.66670	—	2.43	0.89	0.89	1.99182	1.99584	1.99287	0.06033	0.01056	0.21858	N 1.6 C 3.6	C 3.2 O 3.5
HF/6-31G*	1.353	-0.74380	0.85753	-0.73414	0.90	1.92	0.58	0.58	1.99024	1.99466	1.99390	0.06048	0.01058	0.20680	N — C 2.7	C 1.2 O —
HF/6-311G	1.352	-0.69897	0.81760	-0.73036	1.14	1.75	0.94	0.94	1.98878	1.99260	1.99253	0.05413	0.01418	0.21704	N 1.8 C 2.5	C 7.9 O 8.7

Table 2. (Contd.)

Method	Bond length N1-C2	Natural Charges			E_2 , (kcal mol ⁻¹)			Occupancies						Dev σ_{N1-C2}	Dev σ_{C2-O4}
		N1	C2	O4	ρ_{N1-C2} ↑	ρ_{C2-O4} ↑	ρ_{N1-C2} ↑	ρ_{C2-O4} ↑	ρ_{N1-C2} ↑	ρ_{C2-O4} ↑	π_{C2-O4} ↑	π_{N1-C2} ↑	π_{C2-O4} ↑		
HF/6-311G*	1.354	-0.70999	0.86272	-0.73365	1.66	1.95	0.60	1.98846	1.99333	1.99354	0.06073	0.01044	0.20367	N 1.8 C 2.9	C 2.6 O 2.4
HF/6-311 + G*	1.354	-0.71481	0.84894	-0.73074	1.27	1.59	0.60	1.98994	1.99335	1.99318	0.06078	0.01220	0.20381	N – C 3.4	C 4.3 O 4.3
B3LYP/6-31G*	1.363	-0.65327	0.64274	-0.55632	–	1.55	1.54	1.99187	1.99492	1.98938	0.07305	0.01230	0.30129	N 2.0 C 3.5	C 1.2 O –
B3LYP/6-31G*	1.366	-0.65766	0.70252	-0.63112	0.59	1.40	1.03	1.99015	1.99425	1.99124	0.07359	0.01311	0.27826	N 1.1 C 3.1	C 4.1 O 4.5
B3LYP/6-311G	1.367	-0.61897	0.67672	-0.63879	0.69	1.29	1.43	1.98867	1.99258	1.99043	0.06864	0.01849	0.28865	N 1.8 C 3.0	C 9.1 O 9.9
B3LYP/6-311G*	1.366	-0.63323	0.71725	-0.64191	1.05	1.46	1.05	1.98799	1.99294	1.99105	0.07449	0.01644	0.27124	N 1.7 C 3.3	C 8.4 O 9.4
B3LYP/6-311 + G*	1.366	-0.63551	0.69879	-0.64139	0.85	1.16	0.99	1.98943	1.99280	1.99102	0.07480	0.01494	0.27467	N – C 3.6	C 5.2 O 4.8
Met-Thr															
HF/3-21G*	1.352	-0.76436	0.81187	-0.67781	–	2.83	0.99	1.99130	1.99583	1.99393	0.06149	0.01242	0.21952	N 1.6 C 3.5	C 5.4 O 6.5
HF/6-31G*	1.351	-0.73324	0.85605	-0.74260	0.77	2.15	1.21	1.98952	1.99313	1.99216	0.05966	0.03574	0.18626	N 1.1 C 2.7	C 21.1 O 25.4
HF/6-311G	1.348	-0.68959	0.81591	-0.74394	1.08	2.05	1.19	1.98797	1.99201	1.99245	0.05360	0.02166	0.21665	N 1.9 C 2.5	C 12.8 O 14.7
HF/6-311G*	1.351	-0.70120	0.86057	-0.74400	1.36	2.21	1.44	1.98757	1.99138	1.99116	0.05982	0.04433	0.17717	N 2.9 C 1.9	C 24.9 O 29.3
HF/6-311 + G*	1.350	-0.70340	0.84854	-0.74244	0.91	1.86	1.94	1.98948	1.98969	1.98918	0.05958	0.06653	0.16210	N – C 3.8	C 37.8 O 37.9
B3LYP/3-21G*	1.366	-0.65761	0.64457	-0.55962	–	1.80	1.52	1.99146	1.99519	1.99176	0.07700	0.02203	0.28693	N 1.9 C 3.7	C 10.5 O 12.7
B3LYP/6-31G*	1.365	-0.65302	0.70140	-0.63881	0.60	1.63	1.07	1.98961	1.99434	1.99242	0.07322	0.01291	0.27989	N 1.2 C 3.0	C 2.4 O 2.5
B3LYP/6-311G	1.363	-0.61602	0.67371	-0.64988	0.66	1.54	1.56	1.98785	1.99243	1.99117	0.06777	0.02770	0.28509	N 2.9 C 2.0	C 13.6 O 15.1
B3LYP/6-311G*	1.363	-0.62991	0.71417	-0.65266	1.06	1.72	1.07	1.98721	1.99299	1.99227	0.07324	0.01276	0.27883	N 2.0 C 3.1	C 1.5 O –
B3LYP/6-311 + G*	1.362	-0.62703	0.69619	-0.65402	0.87	1.40	1.07	1.98919	1.99274	1.99228	0.07341	0.01634	0.28113	N – C 3.9	C 6.4 O 6.0

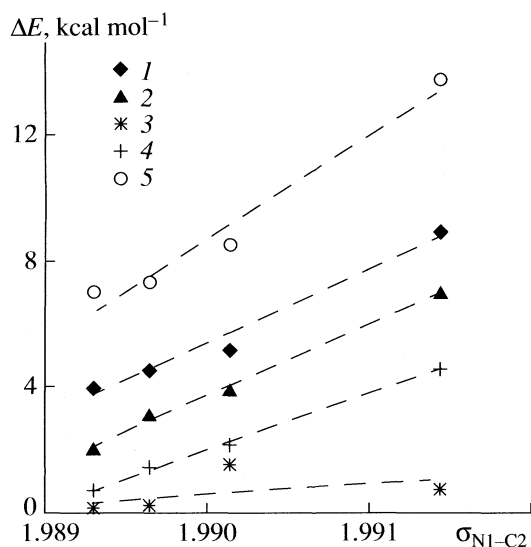


Fig. 3. Calculated binding energies for dipeptides 1–5, plotted as a function of $\sigma_{\text{N1-C2}}$ occupancies in HF level with different basis sets.

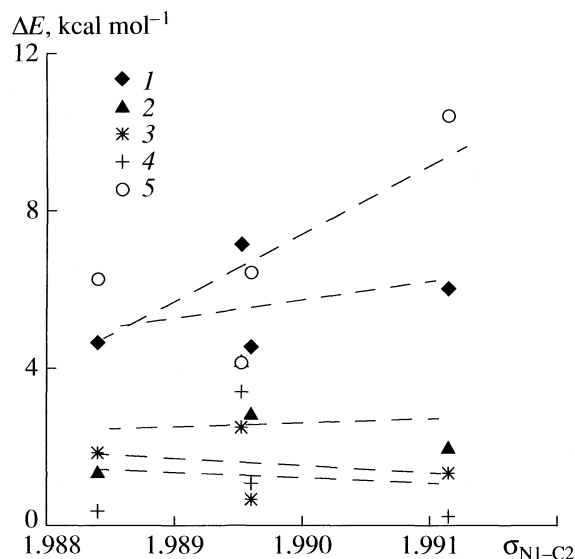


Fig. 4. Calculated binding energies for dipeptides 1–5, plotted as a function of $\sigma_{\text{N1-C2}}$ occupancies in B3LYP level with different basis sets.

Bonding and antibonding orbital occupancies. Table 2 shows the effect of basis sets and electron correlations on $\sigma_{\text{N1-C2}}$, $\sigma_{\text{C2-O4}}$ and $\pi_{\text{C2-O4}}$ bonding and $\sigma_{\text{N1-C2}}^*$, $\sigma_{\text{C2-O4}}^*$ and $\pi_{\text{C2-O4}}^*$ antibonding orbital occupancies of considered molecules. The results reveal that the considered σ and σ^* bonding and antibonding orbital occupancies decrease with grown basis set. But, the $\pi_{\text{C2-O4}}$ bonding orbital occupancy increases in most cases. So, these data recall the effect of grown basis set is specified and make differences between molecular orbital types. Furthermore, split valance of basis set often decrease σ and π bonding orbital occupancies. But, they haven't the important effect on antibonding orbital occupancies. As it can be seen, adding polarized functions decrease $\sigma_{\text{N1-C2}}$, $\sigma_{\text{C2-O4}}^*$ and $\pi_{\text{C2-O4}}^*$ bonding and antibonding orbital occupancies and increase $\sigma_{\text{C2-O4}}$, $\pi_{\text{C2-O4}}$ and $\sigma_{\text{N1-C2}}^*$ bonding and antibonding orbital occupancies in most occasions. But, the addition of diffuse functions increase $\sigma_{\text{N-C}}$ bonding orbital occupancies and decrease $\sigma_{\text{C2-O4}}$, $\pi_{\text{C2-O4}}$ bonding orbital occupancies, while these functions haven't often the special effect on antibonding orbital occupancies.

Also, the electron correlations decrease $\sigma_{\text{N1-C2}}$, $\sigma_{\text{C2-O4}}$ and $\pi_{\text{C2-O4}}$ considered bonding orbital occupancies and increase $\sigma_{\text{N1-C2}}^*$, $\sigma_{\text{C2-O4}}^*$ and $\pi_{\text{C2-O4}}^*$ antibonding orbital occupancies. However, this effect is mostly dependent to dipeptide structure. For instance, electron correlations decrease σ and π bonding orbital occupancies in Met-Cys, while they increase σ and π bonding orbital occupancies in Met-Gly in most cases. So, based on the obtained results it can be revealed that the effect of basis sets and electron correlations on $\sigma_{\text{N1-C2}}$ bonding or-

bit occupancy is the same as the basis set and electron correlation effects on binding energy of dipeptides in all cases (see Fig. 3 and 4). As it is seen, linear relation between binding energy and $\sigma_{\text{N1-C2}}$ bonding orbital occupancy in HF level is more obvious.

σ Bonds deviation. Data of Table 2 reveal that the grown basis set decrease $\sigma_{\text{N1-C2}}$ bond deviation and increase $\sigma_{\text{C2-O4}}$ bond deviation. But, split valance and polarized basis sets increase $\sigma_{\text{N1-C2}}$ bond deviation in most cases. The addition of diffuse functions often increase $\sigma_{\text{N1-C2}}$ and $\sigma_{\text{C2-O4}}$ bonds deviation. Also, the electron correlations increase $\sigma_{\text{N1-C2}}$ bond deviation in most occasions. While they haven't mainly important effect on $\sigma_{\text{C2-O4}}$ bond deviation. So, it can be again concluded that the results of basis set and electron correlation effects on $\sigma_{\text{C2-O4}}$ bonds deviation of peptide are in good agreement with energetic results in most cases.

$\Delta\sigma$ and η Values. From data of Table 1 can be deduced that grown basis set often decrease $\Delta\sigma$ and η . But, split valance of basis set decrease $\Delta\sigma$ and increase η in most occasions. Then, split valance of basis set makes differences between shielding tensors. Polarized basis sets also increase considerably $\Delta\sigma$, while they haven't main effect on η in most cases. The addition of diffuse functions often decreases $\Delta\sigma$ and η . Moreover, the electron correlations decrease $\Delta\sigma$ and η in most occasions. But, these effects are dependent to dipeptide structure in some extent. For example, the electron correlations with 3-21G (d) basis set increase $\Delta\sigma$ and decrease η in Met-Gly in all cases, while they decrease $\Delta\sigma$ and η in Met-Ala in most occasions.

CONCLUSION

The above reported ab initio MO, DFT calculations and NBO and NMR analysis provide a reasonable picture from structural and energetic for the began dipeptides with methionine. Effectively, the results show that:

– Met-Thr has the highest binding energy and enthalpy among the considered dipeptide molecules at all levels of calculations;

– numerical results for binding energy suggest that Thr donates the proton easier than other four amino acids and it has the most tendency to join with methionine and it forms the most strong bond with methionine (this fact may be the reason behind the high binding energies of Met-Thr obtained at all levels);

– from comparison of the values of binding energy for dipeptides in different levels of theory was identified that Thr, Gly, Ala, Cys, Ser respectively have the most tendency to join with methionine;

– these data represented that the highest binding energy provide in HF/6-311G level for all of the dipeptides;

– The effect of basis set on binding energy and other properties of dipeptides is independent of computational methods and molecular structures;

– electron correlations effects are dependent to molecular structure of dipeptides and basis set type in most cases;

– the total of the obtained results indicated that the split valance basis set of 6-311G makes the highest binding energy, enthalpy, Gibbs free energy and dipole moment for considered dipeptides in both HF and B3LYP levels of theory.

In addition, NBO results revealed also that:

– based on the obtained results, it can be revealed that the effect of basis sets and electron correlations on σ_{N1-C2} bonding orbital occupancy is the same as the basis set and electron correlation effects on binding energy of dipeptides in all cases;

in investigation the effect of basis sets and electron correlations on binding energy, the NBO results are in good agreement with the energetic and thermochemistry results for compounds 1–5 at all levels of calculations.

ACKNOWLEDGEMENT

We would like to appreciate Mrs.Parisa Rezvani, for her useful discussions.

REFERENCES

1. P. Chaudhuri, S. Canuto, J. Mol. Struct (Theochem). **577**, 267 (2002).
2. I.R. Gould, W.D. Cornell, I.H. Hillier, J. Am. Chem. Soc. **116**, 9250 (1994).
3. T. Head-Gordon, M. Head-Gordon, M.J. Frisch, C.L. Brooks III, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **113**, 5989 (1991).
4. H. Bohm, S. Brode, J. Am. Chem. Soc. **113**, 7129 (1991).
5. C.D. Keefe, J.K. Pearson. J. Mol. Struct (Theochem). **679**, 65 (2004).
6. Y.K. Kang, H.S. Park, J. Mol. Struct. (Theochem) **593**, 55 (2002).
7. C. Benzi, R. Improta, G. Scalmani, V. Barone, J. Comput.Chem. **23**, 341 (2002).
8. E. Langella, N. Rega, R. Improta, O. Crescenzi, V. Barone, J. Comput. Chem. **22**, 650 (2001).
9. B.B. Ivanova. J. Mol. Struct (Theochem). **782**, 122 (2006).
10. B.B. Ivanova, M.G. Arnaudov. Spectrochim. Acta. **65A**, 56 (2006).
11. J. Reedjic, Inog. Chim. Acta. **198**, 837 (1994).
12. J. Reedjic, Chem. Commun. **801** (1996).
13. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
14. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
15. R. Cammi, J. Chem. Phys. **109**, 3185 (1998).
16. R. Cammi, B. Mennucci, J. Chem. Phys. **110**, 7627 (1999).
17. E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Reinhold, NBO Version 3.1.
18. R. Reed, L.A. Curtiss and F. Weinhold, Chem. Rev. **88**, 899 (1988).
19. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
20. L. Padmaja, C. Ravikumar, C. James, V.S. Jayakumar, I. Hubert Joe. Spectrochim. Acta. Part A. In press.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.473.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГАММА-ЛАКТОНОВ

© 2009 г. В. Н. Емельяненко*, С. П. Веревкин*, Е. Н. Буракова**,
Г. Н. Роганов**, М. К. Георгиева***

*Ростокский университет, Германия

**Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

***Болгарская академия наук, Институт органической химии, София

E-mail: roganov@tut.by

Поступила в редакцию 19.03.2008 г.

Методом калориметрии сгорания определены величины энтальпий образования γ -пентанолактона (I), γ -гексанолактона (II) и γ -нонанолактона (III). Методом переноса измерены энтальпии испарения лактонов. Выполнен конформационный анализ и проведены квантово-химические расчеты равновесных структур, совокупностей фундаментальных колебаний, моментов инерции и полных энергий наиболее устойчивых конформеров I–III методами B3LYP/6-311G(d,p), G3MP2 и CBS-QB3. На основании экспериментально полученных ИК-спектров и рассчитанных частот колебаний сформированы совокупности фундаментальных колебаний наиболее устойчивых конформаций. Определены величины термодинамических свойств I–III в состоянии идеального газа в интервале 0–1500 К. С помощью аддитивных и квантово-химических методов оценены $\Delta_f H^\circ(\text{г})$ ряда γ -лактонов. С использованием композитных квантово-химических методов найдены энергии монометилзамещенных γ -бутиролактонов и оценена их относительная стабильность в зависимости от положения метильного заместителя в цикле.

Лактоны широко используются для получения полимеров и сополимеров, в медицине, парфюмерии, органическом синтезе. Однако термодинамические характеристики лактонов и их реакций, необходимые для выполнения термодинамического анализа процессов их получения и превращения, изучены недостаточно. Величины отдельных свойств известны для 16 лактонов (из них алкилзамещенных – четыре), причем энтальпии образования восьми незамещенных лактонов определены из равновесий реакций их гидролиза [1]. Среди алкилзамещенных лактонов энтальпии испарения измерены для двух соединений, температурная зависимость теплоемкости, начиная с криогенной области, и величина абсолютной энтропии получены только для β -бутиролактона.

В настоящей работе выполнены комплексные исследования термодинамических свойств трех алкилзамещенных γ -лактонов: определены энтальпии сгорания и образования, измерены давления паров и получены энтальпии испарения, изучено конформационное состояние и на основе спектральных и молекулярных данных выполнены расчеты термодинамических свойств γ -пентанолактона (I), γ -гексанолактона (II) и γ -нонанолактона (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образца. Коммерческие образцы (фирма “Acros”) исследуемых γ -лактонов дополнительно очищались фракционной перегонкой при пониженном давлении, затем вакуумировались для удаления следов воды. Содержание основного компонента в образцах (>99.9%), определялось методом капиллярной хроматографии, содержание воды – методом кондуктометрического титрования.

Калориметрический эксперимент. Теплоты сгорания I ($\rho = 1.072 \text{ г/см}^3$), II ($\rho = 1.023 \text{ г/см}^3$) и III ($\rho = 0.976 \text{ г/см}^3$) измеряли в модифицированном калориметре В-08МА с изотермической оболочкой и стационарной бомбой. Методика и особенности проведения калориметрического эксперимента описаны в [2, 3]. Тепловое значение калориметра устанавливали по теплоте сгорания эталонной бензойной кислоты NIST SMR 39j. По результатам десяти опытов тепловое значение составило $14802.6 \pm 1.0 \text{ Дж/К}$. Экспериментальные данные по определению энергии сгорания γ -лактонов представлены в табл. 1. Вычисление стандартной энтальпии сгорания и образования, а также оценка погрешности проводились по методике [4]. Атомные веса взяты из [5], а величины стандартных энтальпий образования воды и CO_2 из [6]. Величины энтальпий сгорания и образования приведены в табл. 2.

Таблица 1. Результаты типичного калориметрического эксперимента по сжиганию γ -лактонов ($T = 298.15$ К, $p^\circ = 0.1$ МПа)

Параметр	γ -Пентанолактон		γ -Гексанолактон		γ -Нонанолактон	
m , г	0.367498	0.369102	0.344378	0.374474	0.312143	0.339658
m' , г	0.003311	0.0031	0.003582	0.003341	0.003184	0.003888
m'' , г	0.285362	0.295089	0.283524	0.280897	0.286523	0.297705
ΔT_c , К	1.55585	1.58884	1.56599	1.61628	1.61292	1.71123
$\epsilon_{\text{calor}}(-\Delta T_c)$, Дж	-23030.6	-23518.9	-23180.8	-23925.1	-23875.5	-25330.6
$\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_c)$, Дж	-28.51	-29.23	-28.76	-29.71	-29.58	-31.77
$\Delta U_{\text{decomp}}(\text{HNO}_3)$, Дж	44.79	47.48	46.59	47.18	48.38	50.17
ΔU_{corr} , Дж	8.44	8.61	8.04	8.41	7.56	8.15
$-m'\Delta_c u'$, Дж	56.1	52.53	60.7	56.61	53.95	65.88
$-m''\Delta_c u''$, Дж	13229.67	13680.62	13144.46	13022.67	13283.49	13801.9
$\Delta_c u^\circ(\text{liq})$, Дж/г	-26449.4	-26439.6	-28891.9	-28893.6	-33675.8	-33669.9
$\langle \Delta_c u^\circ \rangle$, Дж/г	-26444.5 ± 2.2		-28892.5 ± 4.1		-33672.4 ± 1.5	

Обозначения: m , m' и m'' – масса вещества, хлопка и ампулы соответственно.

Таблица 2. Энтальпийные характеристики γ -лактонов при 298.15 К (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_c H_m^\circ$ (ж)	$-\Delta_f H_m^\circ$ (ж)	$\Delta_f^\circ H_m$	$-\Delta_f H_m^\circ$ (г)
γ -Пентанолактон	2650.0 ± 0.7	460.9 ± 1.0	53.9 ± 0.2	407.0 ± 1.0
γ -Гексанолактон	3301.6 ± 1.2	488.6 ± 1.4	57.2 ± 0.3	431.4 ± 1.5
γ -Гептанолактон	–	(512.5)	(61.6)	(451.0)
γ -Октанолактон	–	(536.5)	(65.9)	(470.6)
γ -Нонанолактон	5267.8 ± 1.2	560.4 ± 1.7	70.3 ± 0.3	490.1 ± 1.7
γ -Деканолактон	–	(584.3)	(74.6)	(509.6)

Примечание. Величины в скобках рассчитаны с использованием инкремента.

Определения давлений паров и энтальпии испарения. Энтальпии испарения γ -лактонов определены методом потока, методика проведения которого описана в [2, 7, 8]. Энтальпии испарения лактонов представлены в табл. 2.

Спектроскопические исследования. Инфракрасные спектры в интервале $150\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ жидких γ -лактонов сняты при комнатной температуре на спектрометре Bruker IFS 113v FTIR по методике “capillary film”; разделительная способность прибора составляла 1 см^{-1} , число проходов 64.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

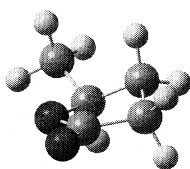
Расчеты по молекулярным и спектральным данным

Конформационный анализ γ -лактонов, оптимизация геометрии конформеров, расчет частот нормальных колебаний производились методом функционала плотности DFT с применением гибридного функционала B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6-311G(d, p) с использованием

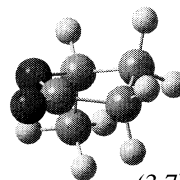
программы GAUSSIAN 03 версии C02 [9]. Для определения полных и относительных энергий конформеров использовались составные методы G3MP2 [10] и CBS-QB3 [11]. Процедура G3MP2 относится к семейству расчетов G3* и состоит из пяти последовательных расчетов: оптимизации геометрии и расчета колебаний на уровне теории HF/6-31G(d), уточнения равновесной геометрии с помощью MP2(Full)/6-31G(d) расчета и последующей коррекции полной энергии на размер базиса и добавление диффузных и поляризационных функций на неводородных атомах (MP2/GTMP2Large), на корреляционные эффекты высшего порядка QCISD(T)/6-31G(d) и эмпирическая поправка, определяемая числом спаренных и неспаренных электронов.

По результатам конформационного анализа I представлен двумя парами устойчивых зеркально-изомерных форм “полукресла” (β -углеродный атом выведен из плоскости цикла) с псевдоаксимальным и псевдоэкваториальным положением метильной группы. Выполненный конформаци-

γ-Пентанолактон

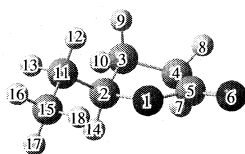


(0.0)

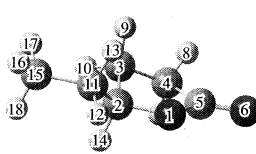


(3.7)

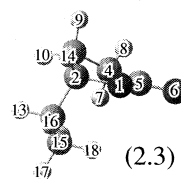
γ-Гексанолактон



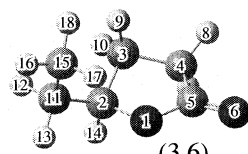
(0.0)



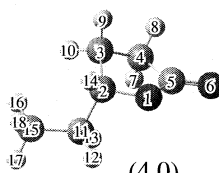
(1.1)



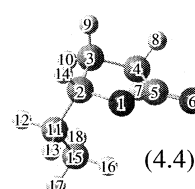
(2.3)



(3.6)

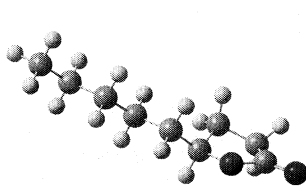


(4.0)

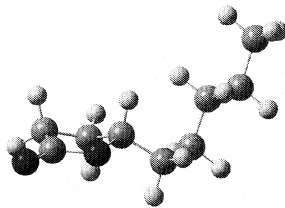


(4.4)

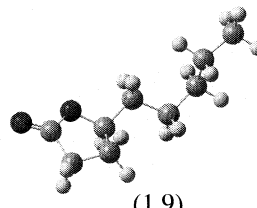
γ-Нонанолактон



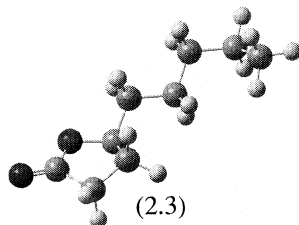
(0.0)



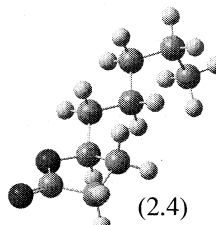
(1.7)



(1.9)



(2.3)



(2.4)

Геометрическое строение устойчивых конформеров γ-лактонов. В скобках приведены относительные энергии (G3MP2, кДж/моль).

онный анализ II указывает на наличие шести хиральных конформеров, отличающихся расположением и конфигурацией боковой этильной группы. Образец III представлен равновесной смесью пяти пар зеркально-изомерных конформеров с различной конфигурацией пентильного заместителя. Устойчивые конформеры γ-лактонов и их относительные энергии (кДж/моль) приведены на рисунке.

Инфракрасный спектр I измерен в интервале 4000–400 см⁻¹ в жидкой фазе и в интервале 500–200 см⁻¹ в растворе хлороформа. ИК-спектры жидких II и III получены в интервале 3400–150 см⁻¹.

Совокупность фундаментальных колебаний для каждой устойчивой конформации соединений также получена в квантово-химических расчетах:

B3LYP в базисе 6-311++G(*d, p*) для I и в базисе 6-311G(*d, p*) – для II и III. Интерпретация экспериментальных колебательных спектров выполнена на основании сравнения экспериментальных и рассчитанных частот и сопоставления со спектрами родственных соединений. Для I в измеренных спектрах обнаружено 36 фундаментальных колебаний из 39, для II – 43 из 48 и для III – 63 из 75.

Два недостающих колебания (волновые числа 160 и 75 см⁻¹) в спектре γ-пентанолактона взяты из экспериментального спектра, полученного в работе [12], а частота 229 см⁻¹, являющаяся следствием торсионного вращения метильной группы, найдена нами по величине барьера внутреннего вращения метильной группы (*V*₃ = 14.43 кДж/моль) из микроволновых измерений [13] и приведенному

Таблица 3. Термодинамические свойства γ -лактонов (идеальный газ)

T, K	C_p°	S_m°	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	Φ_m°	$-\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f G_m^\circ$
	Дж/(моль К)				кДж/моль	
γ-пентанолактон						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	379.03	-379.03
100	53.41	259.01	40.15	218.86	390.21	-358.02
150	67.70	283.39	46.97	236.42	394.63	-340.94
200	82.00	304.81	53.92	250.89	398.76	-322.42
273.16	105.00	333.70	64.47	269.24	404.61	-293.51
298.15	113.35	343.26	68.21	275.05	406.50	-283.27
300	113.97	343.95	68.50	275.46	406.63	-282.50
400	147.18	381.33	84.05	297.28	413.27	-240.08
500	176.79	417.45	99.72	317.73	418.42	-196.16
600	201.62	451.95	114.70	337.25	422.22	-151.34
700	222.24	484.62	128.63	355.99	424.87	-105.97
800	239.48	515.46	141.44	374.01	426.51	-60.04
900	254.03	544.52	153.17	391.36	427.29	-14.44
1000	266.36	571.95	163.89	408.06	427.34	31.44
1100	276.87	597.83	173.69	424.14	426.80	77.30
1200	285.86	622.32	182.67	439.65	425.78	123.08
1300	293.58	645.52	190.91	454.60	424.34	168.78
1400	300.23	667.53	198.49	469.04	422.63	214.28
1500	305.97	688.44	205.47	482.97	420.67	259.70
γ-гексанолактон						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	399.03	-399.03
100	70.61	280.83	49.66	231.17	412.32	-372.14
150	85.00	312.21	59.12	253.10	417.33	-350.93
200	99.36	338.54	67.34	271.20	422.16	-328.06
273.16	124.78	373.08	79.21	293.88	429.18	-292.46
298.15	134.43	384.41	83.43	300.98	431.48	-279.85
300	135.15	385.24	83.75	301.50	431.65	-278.90
400	174.56	429.51	101.54	327.97	439.79	-226.70
500	210.34	472.38	119.82	352.56	446.13	-172.65
600	240.57	513.47	137.50	375.98	450.81	-117.48
700	265.82	552.50	154.08	398.42	454.04	-61.64
800	287.00	589.41	169.41	420.00	455.99	-5.12
900	304.90	624.27	183.50	440.77	456.86	50.96
1000	320.09	657.20	196.42	460.78	456.80	107.40
1100	333.05	688.31	208.26	480.05	456.00	163.80
1200	344.13	718.23	219.58	498.65	454.04	220.09
1300	353.65	745.71	229.12	516.58	452.63	276.26
1400	361.84	772.22	238.32	533.91	450.35	332.18
1500	368.92	797.44	246.80	550.64	447.74	387.96
γ-нонанолактон						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	442.23	-442.23
100	103.35	331.65	69.26	263.30	462.74	-397.22
150	121.12	376.97	83.62	293.35	470.43	-362.63
200	141.36	414.49	95.43	319.06	477.98	-325.57
273.16	179.17	463.93	112.60	351.33	489.06	-267.99
298.15	207.33	494.88	127.35	367.53	490.14	-249.42
300	208.42	496.17	127.85	368.32	490.38	-247.93
400	266.95	564.19	155.35	408.85	502.02	-165.29
500	320.02	629.61	183.10	446.50	510.98	-80.01
600	365.08	692.06	209.79	482.27	517.46	6.83
700	402.91	751.26	234.75	516.51	521.72	94.57
800	434.85	807.21	257.82	549.38	524.03	183.27
900	461.95	860.03	279.04	580.99	524.67	271.20
1000	485.06	909.93	298.52	611.42	523.89	359.60
1100	501.45	931.13	308.62	622.51	530.48	467.90
1200	518.84	975.53	325.43	650.10	527.89	558.55
1300	533.76	1017.67	340.89	676.78	524.44	648.97
1400	546.60	1057.70	355.14	702.56	520.44	739.00
1500	557.69	1095.81	368.29	727.52	515.90	828.76

моменту инерции метильного волчка, принятому равным 5.2×10^{-40} г см² [14]. Полученная величина торсионного колебания метильной группы соответствует наблюдаемой в области 195–270 см⁻¹ рамановского спектра слабой широкой полосе, на которую обратили внимание авторы работы [12]. Расчетное значение этой частоты также близко к полученной нами.

Недостающие частоты для II и III взяты из совокупностей расчетных фундаментальных частот для наиболее устойчивых конформаций соединений. Поскольку они находятся в области ниже 250 см⁻¹, масштабирующий множитель (0.9961) определялся для интервала 0–1240 см⁻¹.

Моменты инерции молекулы γ -пентанолактона найдены по вращательным постоянным из микроволновых спектров [13]. Величины моментов инерции конформеров (II) и (III) получены из расчетов методом B3LYP в базисе 6-311G(*d,p*). Совокупности частот фундаментальных колебаний и произведения моментов инерции для каждого лактона приводятся ниже (звездочкой отмечены расчетные частоты):

γ -пентанолактон: 2980, 2980, 2980, 2980, 2935, 2935, 2935, 2879, 1770, 1461, 1461, 1447, 1422, 1387, 1365, 1344, 1301, 1280, 1224, 1197, 1172, 1122, 1094, 1057, 1000, 960, 942, 898, 827, 804, 652, 608, 534, 515, 459, 310, 229, 160, 135 см⁻¹, $I_A I_B I_C = 30237.33 \times 10^{-117}$ г³ см⁶;

γ -гексанолактон: 2971, 2941, 2941, 2941, 2941, 2922, 2922, 2922, 2922, 2883, 1768, 1463, 1463, 1463, 1463, 1422, 1310, 1310, 1288, 1265, 1174, 1131, 1100, 1030, 1017, 1003, 970, 955, 903, 852, 810, 780, 678, 652, 535, 520, 439, 368, 244*, 194*, 146*, 112*, 96* см⁻¹, $I_A I_B I_C = 89807.42 \times 10^{-117}$ г³ см⁶;

γ -нонанолактон: 2956, 2933, 2933, 2933, 2933, 2872, 2872, 2861, 2861, 2861, 2861, 1764, 1469, 1469, 1469, 1462, 1462, 1462, 1462, 1423, 1380, 1380, 1380, 1354, 1342, 1302, 1286, 1239, 1239, 1127, 1115, 1078, 1066, 1056, 1027, 1022, 1013, 990, 953, 916, 906, 868, 827, 803, 770, 729, 679, 652, 535, 523, 485, 453, 352, 281, 250*, 241*, 233*, 218*, 156*, 148*, 132*, 107*, 62*, 55*, 41* см⁻¹, $I_A I_B I_C = 1357222.04 \times 10^{-117}$ г³ см⁶.

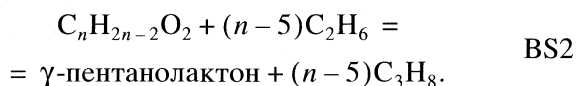
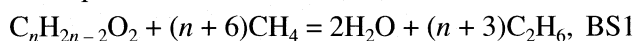
Определения величин термодинамических функций по молекулярным и спектральным данным проводились по методике [14, 15] для наиболее устойчивого конформера каждого соединения. Функции смешения стереоизомерных форм найдены по методике [14]. При этом составы равновесных смесей стереоизомеров лактонов I, II и III для различных температур найдены с учетом их относительных энергий при допущении равенства энтропий. Экстраполяция значений энтальпий и энергии Гиббса образования на широкий температурный интервал выполнена с использованием термодинамических функций элементов из [16]. Результаты представлены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученная величина стандартной энтальпии образования жидкого γ -пентанолактона (при 298.15 К) $\Delta_f H^\circ = -460.9 \pm 1.0$ кДж/моль хорошо согласуется с величиной $\Delta_f H^\circ = -461.3 \pm 1.0$ кДж/моль, полученной в [17]. Для II и III термодинамические результаты получены впервые.

Приведенная совокупность экспериментальных данных позволяет рассчитать инкременты на приращение метиленовой группы: $\approx -24.9, -20.0$ и 4.4 кДж/моль соответственно для энтальпии образования в жидкости, газе и энтальпии испарения при 298.15 К, а также оценить $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ других γ -лактонов (табл. 2).

Энтальпии образования γ -лактонов в газовой фазе оценены методами G3MP2 и CBS-QB3 с использованием стандартных термодинамических процедур “из реакции атомизации” (АТ) и “из реакции разделения связей” (BS)



Метод G3MP2 позволяет с приемлемой степенью точности (± 4.7 кДж/моль [18]) оценивать величины энтальпий образования в газовой фазе. Методы семейства CBS используют экстраполяционные схемы для получения полной энергии системы как можно ближе к энергии точного решения уравнения Шредингера. Процедура CBS-QB3 состоит из семи последовательных расчетов: оптимизации геометрии и расчета колебаний на уровне теории B3LYP/CBSB7, уточнения равновесной геометрии (MP2(FC)/CBSB3) и последующих расчетов поправок четвертого порядка теории возмущений к корреляционной энергии MP4SDQ(FC)/CBSB4, к корреляционной энергии высшего порядка CCSD(T)/6-31 + G(*d'*) и эмпирической поправки на взаимодействие электронов остова. Метод CBS-QB3 позволяет с точностью ± 4.0 кДж/моль [11] оценивать величины энтальпий образования в газовой фазе.

Расчетные величины энтальпий и энтальпии образования участников реакций приведены в табл. 4. Значения стандартной энтальпии образования γ -лактонов в газовой фазе указаны в табл. 5. Проведенная корреляция расчетных (АТ) и экспериментальных энтальпий образования указывает на практически равные прогнозирующие возможности использованных составных методов с небольшим преимуществом G3MP2. Вместе с тем, следует отметить, что по затратам машинного времени метод G3MP2 существенно экономичней [19].

Квантово-химическими методами оценена также относительная энергетическая стабильность монометилзамещенных γ -бутиролактона с

Таблица 4. Энергетические характеристики соединений, используемых для расчета стандартной энтальпии образования γ -лактонов

Соединение	G3MP2	CBS-QB3	$-\Delta_f H_m^\circ$ (г), кДж/моль
	$-H_{298}$, Хартри		
Вода	76.338629	76.333711	241.83 ± 0.04 [5]
Метан	40.418284	40.406185	74.9 ± 0.4 [19]
Этан	79.646714	79.626127	83.8 ± 0.3 [19]
Пропан	118.879478	118.850348	104.7 ± 0.5 [19]
I	345.280003	345.241832	–
II	384.513421	384.466767	–
III	502.212091	502.139737	–

Примечание. Величины $\Delta_f H_m^\circ$ получены экспериментально.

Таблица 5. Расчетные величины энтальпий (кДж/моль) образования γ -лактонов (идеальный газ, 298.15 К)

Соединение	AT	BS1	BS2
G3MP2			
I	–411.1	–409.3	–
II	–433.6	–431.3	–429.6
III	–496.9	–493.2	–493.3
CBS-QB3			
I	–416.6	–417.9	–
II	–437.8	–439.9	–429.8
III	–496.8	–501.2	–493.3

Примечание. Экспериментальные данные: -407.0 ± 1.0 (I), -431.4 ± 1.5 (II), -490.1 ± 1.7 (III).

Таблица 6. Относительные энергии (кДж/моль) метил- γ -бутиролактонов (идеальный газ)

Соединение	G3MP2	CBS-QB3	G3MP2	CBS-QB3
α -Метил- γ -бутиролактон (а)	15.3	15.9	11.5	11.4
α -Метил- γ -бутиролактон (е)	11.5	11.4		
β -Метил- γ -бутиролактон (а)	12.2	12.7	11.6	11.9
β -Метил- γ -бутиролактон (е)	12.4	12.4		
γ -Метил- γ -бутиролактон (а)	2.5	2.7	0.0	0.0
γ -Метил- γ -бутиролактон (е)	0.0	0.0		

Обозначения: а и е – псевдоаксиальное и псевдоэкваториальное расположение заместителя соответственно.

различным расположением метильного заместителя в цикле (табл. 6). Наиболее энергетически выгодным является размещение метильной группы у γ -углеродного атома цикла. Использование приведенного выше инкремента на метиленовую группу и данных табл. 2 и 6 дает возможность оценки величин энтальпий образования газообразных n -алкилзамещенных γ -лактонов при 298.15 К с различным положением заместителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wiberg K.B., Waldron R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 20. P. 7697.
- Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Буракова Е.Н. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
- Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Heintz A. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 3930.
- Sunner S., Mansson M. Experimental Chemical Thermodynamics. V.1: Combustion Calorimetry. Pergamon Press, 1979.
- Atomic Weights of the Elements 1995, IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
- Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. // CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Hemisphere, 1989.
- Verevkin S.P. // J.Chem.Eng.Data. 2000. V. 45. P. 946.
- Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 1593.
- 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., Gonz

- lez C., Pople J.A.* Gaussian 03, Revision B.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
10. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. et al.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110 № 10. P. 4703.
11. *Montgomery J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A.* // Ibid. 2000. V. 112. № 15. P. 6532
12. *Shurvell H.F., Kewley R., James D.W.* // Canadian J. Spectroscopy. 1982. V. 27. № 4. P. 89.
13. *Olonso J.L.* // J. Mol. Spectroscopy. 1987. V. 122. № 2. P. 247.
14. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л.* Термодинамика и равновесия изомеров. Мн.: Университетское, 1986. 224 с.
15. *Frenkel M.L., Kabo G.Ja., Marsh K.N. et al.* Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA (TRC Date Series) V. 1. 1994.
16. The Thermodynamic Tables-non-hydrocarbons. Thermodynamics Research Center. College Station: Texas, USA. 1991.
17. *Leitao M.L.P., Pilcher H., Meng-Yan Y. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 885.
18. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 3. P. 1125.
19. *Pedley J.P., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds, 2nd Ed. London: Chapman and Hall, 1986.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ МЕДЬ–ГАДОЛИНИЙ

© 2009 г. А. Л. Восков, И. А. Успенская

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

E-mail: ira@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.04.2008 г.

Обобщены имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе медь–гадолиний. Получен набор параметров термодинамических моделей фаз системы, наилучшим образом описывающий эти данные. Рассчитана фазовая диаграмма системы в интервале температур 300–2000 К при давлении 1 бар.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований [1, 2] по оптимизации термодинамических свойств и условий фазовых равновесий в системах, составляющих основу ряда функциональных керамик (кислородных датчиков, высокотемпературных сверхпроводников, магнетиков и т.п.). Ранее в работе [3] были предложены термодинамические модели фаз системы медь–гадолиний, построенные только на основе данных термического анализа [4]. Полученные впоследствии экспериментальные данные по термодинамическим свойствам расплава и интерметаллидов не вполне согласуются со значениями термодинамических функций, рекомендуемых в [3]. Цель настоящей работы – построение термодинамических моделей фаз, которые позволили бы учесть имеющиеся экспериментальные данные, и расчет фазовой диаграммы системы Cu–Gd.

Фазовая диаграмма

Фазовая диаграмма этой системы представляет собой диаграмму с несколькими точечными фазами и ограниченной взаимной растворимостью твердых компонентов. Наиболее полный обзор фазовых равновесий и структур образующихся соединений представлен в [3]. Согласно результатам исследований [4], в системе гадолиний–медь существуют интерметаллиды: CuGd, Cu₂Gd, Cu₇Gd₂, Cu₉Gd₂, Cu₅Gd и Cu₆Gd. Соединения CuGd, Cu₂Gd, и Cu₉Gd₂ плавятся конгруэнтно при 1103, 1133 и 1203 К соответственно; Cu₇Gd₂ устойчив в ограниченном интервале 1098–1138 К. Соединение Cu₅Gd кристаллизуется в двух модификациях: низкотемпературной кубической, устойчивой до 1143 К, и высокотемпературной, существующей в интервале 1143–1193 К; при 1193 К происходит инконгруэнтное плавление Cu₅Gd. Фаза Cu₆Gd плавится инконгруэнтно при 1143 К. Авторы [5] отрицают существование стехиометрической фазы Cu₉Gd₂ и высказывают предположение о пери-

тектическом образовании CuGd и Cu₂Gd, а также о конгруэнтном плавлении Cu₅Gd. Учитывая подобие свойств тяжелых лантаноидов и сходство фазовых диаграмм систем Cu–Ln (Ln = Er, Dy, Gd), приводимых разными исследователями [6, 7], для стехиометрических фаз достоверными, по-видимому, следует считать данные [4], а не [5]. Все исследователи системы Cu–Gd констатируют практически полное отсутствие растворимости гадолиния в меди и существование первичных растворов Cu в α-Gd и β-Gd. При этом предельные значения растворимости меди заметно различаются: ~2 ат. % при 1103 К в α-Gd и до 15 ат. % при 1148 К в β-Gd. Так как при температуре ниже 1508 К устойчива α-модификация гадолиния с *hcp*-структурой, образование раствора меди (*fcc*-структура) в β-Gd (*bcc*-структура) с широкой областью гомогенности при относительно невысоких температурах вызывает сомнение. В настоящей работе не учитывалось образование твердых растворов Gd в Cu и Cu в Gd, а также существование “висячей” фазы Cu₇Gd₂. Так как в работе [3] проведен критический анализ всех экспериментальных данных, опубликованных до 1988 г., и впоследствии фазовые равновесия в системе Cu–Gd не изучались, в настоящем исследовании использованы координаты кривых ликвидуса и солидуса, рекомендуемые авторами [3].

Термодинамические свойства фаз

С момента составления обзора [3] был опубликован ряд работ, в которых обобщены результаты исследований термодинамических свойств расплава и интерметаллидов [8–14]. Большинство авторов использовали метод изотермической калориметрии растворения. Так, в [8–10] приведены значения парциальных и интегральных энтальпий образования расплавов Cu_{1–x}Gd_x при различных температурах и составах. В работе [11] парциальные энтальпии компонентов расплава при 1523 К рассчитывались по результатам измерений теп-

ловых эффектов методом высокотемпературной изопериметрической калориметрии. При нахождении параметров термодинамической модели жидкости данные [8] не учитывались из-за слишком узкого диапазона изученных составов ($x_{\text{Gd}} = 0 - 0.065$). В работе [11] энтальпия смешения приведена в виде линейной комбинации модифицированных полиномов Лежандра, которая преобразована нами в наборы точек, более удобные для дальнейшего использования. Особого внимания заслуживают значения коэффициентов активности меди, полученные методом давления пара с масс-спектральной регистрацией состава газовой фазы [14]; это единственная работа, где изучалась температурная зависимость термодинамических свойств жидкости. Общая сводка термодинамических данных, ис-

Таблица 1. Общая сводка термодинамических данных для жидкости $\text{Cu}_{1-x}\text{Gd}_x$, использованных при подборе параметров термодинамической модели расплава

Источ-ник	Функ-ция	T , К	$x(\text{Gd})$	Вес ω_i^A
[9]	$\Delta \bar{H}_{\text{Gd}}$	1523	0–0.35	0.35
[10]	$\Delta_{\text{mix}} H$	1629	0–1	1
[11]	$\Delta_{\text{mix}} H$	1523	0–1	1
[12]	$\Delta_{\text{mix}} H$	1095	0.186, 0.330, 0.504	0.075
[13]	$\Delta_{\text{mix}} H$	1473	0.18, 0.33, 0.50	0.075
[14]	$\ln a_{\text{Cu}}$	1283–1644	0.276–0.844	2

пользованных при нахождении параметров модели жидкости, с указанием использованных нами весовых множителей приведена в табл. 1.

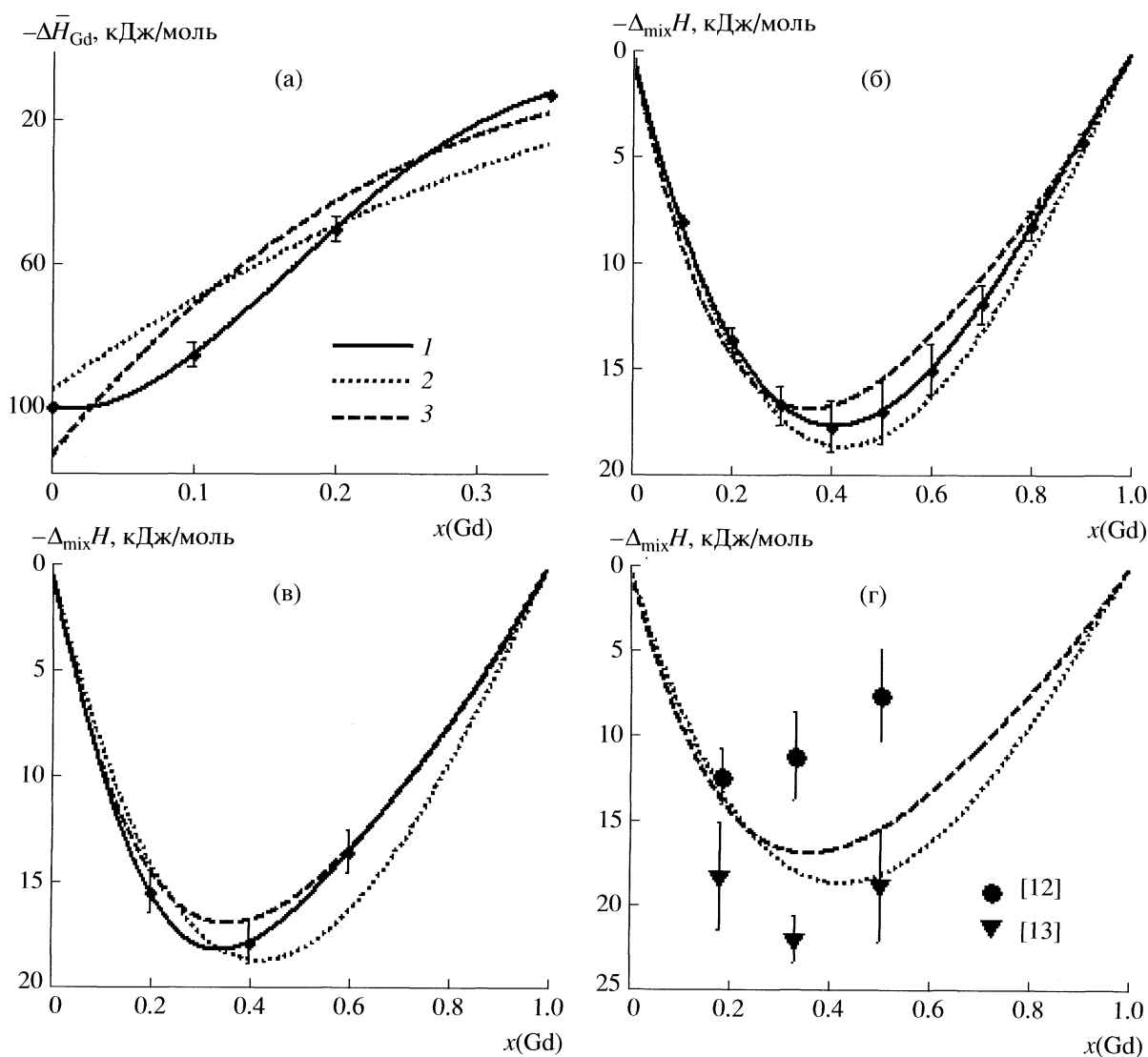


Рис. 1. Энтальпии смешения расплава; линии 1 и символы – экспериментальные данные работ [9–13], расчет: 2 – [3] и 3 – настоящая работа.

Таблица 2. Энтальпии образования интерметаллидов меди и гадолиния ($-\Delta_f H$, кДж/г-ат.) из жидкости (I) и твердых (II) компонентов

Фаза	T, K	Эксперимент		Расчет	
		I*	II	I [3]	I
CuGd	298	28.0	(14.5 ± 4.8) [13]	38.873	25.811
	1095	24.1	(10.6 ± 1.8) [12]		
Cu ₂ Gd	298	36.2	(22.7 ± 4.4) [13]	25.577	28.962
	1095	27.0	(13.5 ± 1.4) [12]		
Cu ₇ Gd ₂		—	—	—	—
Cu ₉ Gd ₂	298	28.9	(15.4 ± 4.3) [13]	29.257	27.123
	1095	26.2	(12.7 ± 0.9) [12]		
Cu ₅ Gd		—	—	27.571	27.000
Cu ₆ Gd		—	—	30.147	27.000

* Рассчитано с помощью параметров стабильности Cu и Gd, приведенных в [15].

Таблица 3. Энергии Гиббса образования интерметаллидов (Дж/г-ат.)

Соединение	$-\Delta_f G$	$-\Delta_f G^\circ$
CuGd	25811 – 3.717T	12510 + 5.488T
Cu ₂ Gd	28962 – 5.416T	15749 + 3.850T
Cu ₉ Gd ₂	27123 – 7.170T	13990 + 2.243T
Cu ₅ Gd	27000 – 7.915T	13876 + 1.512T
Cu ₆ Gd	27000 – 9.713T	13888 – 0.263T

Примечание. $\Delta_f G = \Delta_f H - T\Delta_f S$, $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ$.

Свойства твердых интерметаллидов исследовались в работах [12, 13] методами калориметрии растворения и высокотемпературной изоперибо-

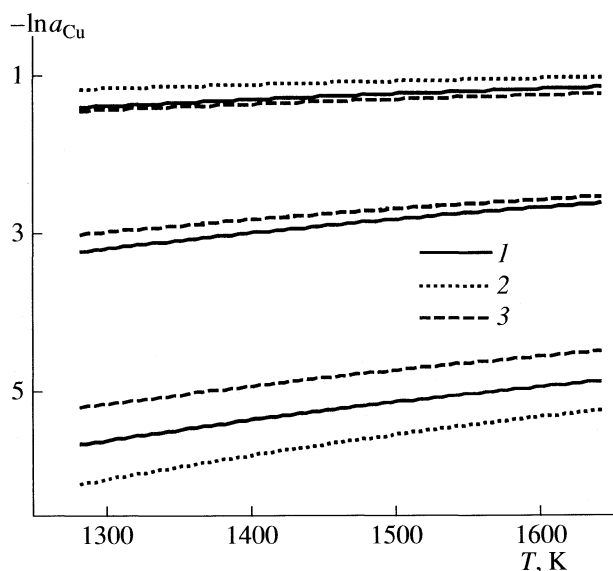


Рис. 2. Температурные зависимости активности меди в расплаве $\text{Cu}_{1-x}\text{Gd}_x$: 1 – эксперимент [14], модели: 2 – [3] и 3 – настоящая работа.

лической калориметрии соответственно. В работе [3] энтальпии и энтропии образования интерметаллидов оценивались с использованием кривой ликвидуса [4] системы Gd–Cu. Сводка имеющихся данных по энтальпиям образования интерметаллидов меди и гадолиния представлена в табл. 2.

Термодинамические модели фаз

Для описания термодинамических свойств жидкости использована модель раствора замещения; выражение для энергии Гиббса расплава имеет вид

$$G^{\text{liq}} = (1-x)\mu_{\text{Cu}}^{0,l} + x\mu_{\text{Gd}}^{0,l} + RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) + G^{\text{ex}}. \quad (1)$$

Избыточная энергия Гиббса G^{ex} в (1) описывается полиномиальной зависимостью

$$G^{\text{ex}} = x(1-x)(g_{00} + g_{10}x + g_{20}x^2). \quad (2)$$

Энергии Гиббса образования твердых интерметаллидов из жидких компонентов представляли в виде линейных зависимостей $\Delta_f G = \Delta_f H - T\Delta_f S$, где энтальпии образования $\Delta_f H$ для CuGd, Cu₂Gd и Cu₉Gd₂ рассчитывали на основе работ [12, 13]. Энтропии образования $\Delta_f S$ для всех интерметаллидов, а также $\Delta_f H$ для Cu₅Gd и Cu₆Gd оценивали при оптимизации фазовой диаграммы.

Определение параметров модели и расчет фазовой диаграммы

Имеющиеся данные по термодинамическим свойствам жидкости [9–14] обрабатывались совместно. При этом каждому эксперименту присваивался свой вес и данные, представленные в виде зависимостей, были преобразованы в наборы точек. Для данных [9–11] вес прямо пропорционален диапазону мольных долей (см. табл. 1). Масс-спектрометрическим данным [14] приписывался вес 2, так как это единственные данные, включающие температурную зависимость. Результаты калориметрических измерений [12, 13] невозможно согласовать между собой (см. рис. 1г), им присвоены пониженные веса (см. табл. 1).

Параметры жидкости и значения энтропии образования CuGd, Cu₂Gd и Cu₉Gd₂ оценены при минимизации сумм:

$$\sigma = \sum_{i=1}^m \sum_j \omega_i^T \left(\frac{T_{ij}^{\text{calc}}}{T_{ij}^{\text{exp}}} - 1 \right)^2 + \sum_{i=1}^n \sum_j \omega_i^A \left(\frac{A_{ij}^{\text{calc}}}{A_{ij}^{\text{exp}}} - 1 \right)^2, \quad (3)$$

где T_{ij} – температуры плавления CuGd, Cu₂Gd и Cu₉Gd₂, T_{2j} – температуры эвтектик Cu/CuGd, CuGd/Cu₂Gd и Cu₂Gd/Cu₉Gd₂, T_{3j} – температуры в точках ликвидуса с $x > 2/11$, $A_{1j} = \Delta_{\text{mix}} H_j$, $A_{2j} =$

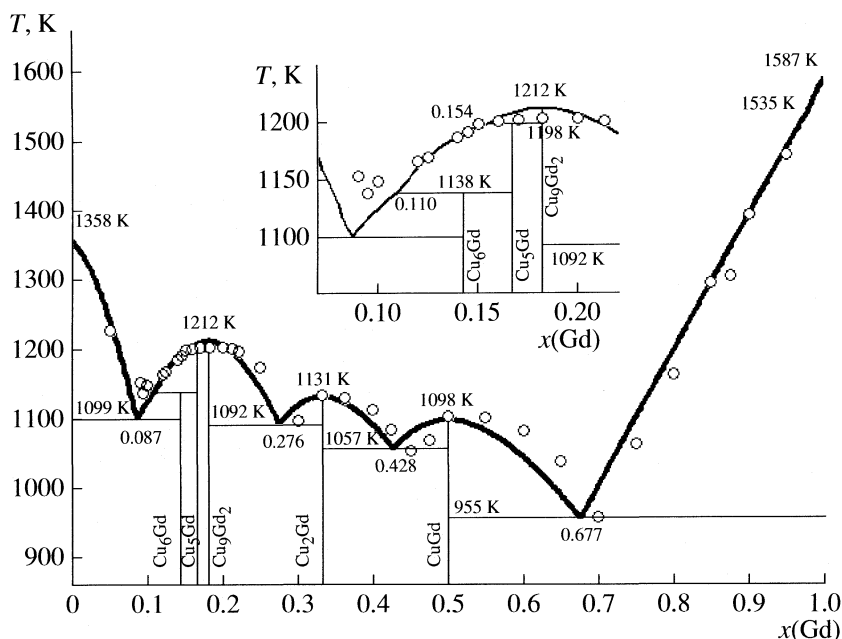


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Cu–Gd (линии – расчет, точки – эксперимент [3, 4]).

$= \Delta \bar{H}_{\text{Gd}, j}, A_{3j} = \ln a_{\text{Cu}, j}$. Символами ω_i^T и ω_i^A обозначены статистические веса. Весовые множители ω_i^T выбирались так, чтобы данные по термодинамическим свойствам жидкости и координатам линий фазовых равновесий давали равные вклады в сумму (3). Индексы “calc” и “exp” обозначают расчетные и экспериментальные значения соответственно. Параметры стабильности для чистых компонентов взяты из работы [15]. При оценке функций образования соединений Cu_6Gd и Cu_5Gd использовалась программа MATLAB, а также программа PhDi, разработанная в лаборатории хими-

ческой термодинамики химического факультета МГУ.

В результате получены следующие значения параметров модели жидкой фазы (размерность G^{ex} – Дж/моль): $g_{00} = -115359$, $g_{10} = 142616$, $g_{20} = -72046.4$ (см. выражение (2)). Энергии Гиббса образования интерметаллидов из жидких и твердых компонентов ($\Delta_f G$ и $\Delta_f G^\circ$ соответственно) приведены в табл. 3. Данная модель несколько отличается от рекомендуемой в работе [3] (где $G^{\text{ex}} = x(1-x)(-96712 + 47780x)$). Она позволяет получить лучшее описание экспериментальных данных о свойствах жидкой фазы в системе Cu–Cd по

Таблица 4. Инвариантные точки фазовой диаграммы системы Cu–Gd по нашим и литературным данным

Реакция	Тип процесса	T , К	$x(\text{Gd})$	T , К [3, 4]	$x(\text{Gd})$ [3, 4]
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Cu}$	Конгруэнтное плавление	1358	0.0	1356	0.0
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}_6\text{Gd}$	Эвтектика	1099	0.087	1133	0.095
$\text{L} + \text{Cu}_5\text{Gd} \rightleftharpoons \text{Cu}_6\text{Gd}$	Перитектическое плавление	1138	0.11	1138	0.098
$\text{L} + \text{Cu}_9\text{Gd}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{Gd}$	Перитектическое плавление	1198	0.154	1198	0.158
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Cu}_9\text{Gd}_2$	Конгруэнтное плавление	1212	0.182	1203	0.182
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Cu}_9\text{Gd}_2 + \text{Cu}_2\text{Gd}$	Эвтектика	1092	0.276	1093	0.290
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Gd}$	Конгруэнтное плавление	1131	0.333	1133	0.333
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Gd} + \text{CuGd}$	Эвтектика	1057	0.428	1043	0.440
$\text{L} \rightleftharpoons \text{CuGd}$	Конгруэнтное плавление	1098	0.500	1103	0.500
$\text{L} \rightleftharpoons \text{CuGd} + \alpha\text{-Gd}$	Эвтектика	955	0.677	948	0.700
$\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{-Gd} + \alpha\text{-Gd}$	Фазовый переход и излом	1535	0.975	1538	–
$\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{-Gd}$	Конгруэнтное плавление	1587	1.0	1593	1.0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

сравнению с [3]. Так, трехпараметрическая модель жидкости в пределах погрешности эксперимента воспроизводит калориметрические данные [10, 11], при этом наблюдается меньшее расхождение в рассчитанных нами и экспериментально определенных значениях $\Delta \bar{H}_{\text{Gd}}$ [9] и $\ln a_{\text{Cu},j}$ [14], чем в случае [3]. Энтальпии смешения, полученные в [12, 13], расходятся между собой в 1.5–2 раза, так что согласовать их не представлялось возможным (рис. 1, 2).

На основе полученных в данной работе модели жидкости и термодинамических функций образования интерметаллидов рассчитана фазовая диаграмма системы гадолиний–медь. Она представлена на рис. 3, расчетные и экспериментально полученные координаты ее основных точек приведены в табл. 4.

Таким образом, полученная в данной работе термодинамическая модель системы Cu–Gd, в отличие от ранее предложенной, в целом, лучше описывает имеющиеся калориметрические и масс-спектрометрические данные по термодинамическим свойствам жидкости, кривую ликвидуса и значения энтальпий образования интерметаллидов. Предложенные модели фаз являются физически корректными, так как не приводят к появлению фазовых аномалий (например, расслаиванию) при повышении или понижении температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32960 и № 05-03-32963).

1. Rudnyi E.B., Voronin G.F. // *Calphad*. 1996. V. 20. № 3. P. 297.
2. Лысенко В.А., Кузьменко В.В., Успенская И.А. и др. // *Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева*. 2001. Т. 45. № 3. С. 86.
3. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1988. V. 9. № 3a. P. 316.
4. Carnasciali M.M., Cirafici S., Franceschi E. // *J. Less-Common Met.* 1983. V. 92. № 1. P. 143.
5. Chengand C.S., Zeng L.-M. // *Acta Phys. Sinica*. 1983. V. 32. № 11. P. 1443.
6. Buschow K.H.J. // *Philips J. Res.* 1970. V. 25. P. 227.
7. Franceschi E. // *J. Less-Common Met.* 1983. V. 87. P. 249.
8. Судавацова В.С., Баталин Г.И., Кузнецов Ф.Ф., Бондаренко И.Г. // *Укр. хим. журн.* 1987. Т. 53. № 5. С. 498.
9. Турчанин М.А., Николаенко И.В., Баталин Г.И. // *Расплавы*. 1988. Т. 2. № 2. С. 127.
10. Витусевич В.Т., Иванов М.И. // *Докл. АН УССР*. Сер. Б. 1987. № 11. С. 30.
11. Nikolaenko I.V. // *J. Alloys and Comp.* 1995. V. 225. № 1–2. P. 474.
12. Sommer F., Schott J., Predel B. // *J. Less-Common Met.* 1986. V. 125. P. 175.
13. Fitzner K., Kleppa O.J. // *Metall. Trans. B*. 1997. V. 28A. № 1. P. 187.
14. Chatain S., Gonella C., Bordier G., Le Ny J. // *J. Alloys and Comp.* 1995. V. 228. № 1. P. 112.
15. Dinsdale A.T. // *Calphad*. 1991. V. 15. № 4. P. 317.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БАЗОВЫХ МОДЕЛЕЙ МЕХАНИЗМОВ ПРОСТЕЙШИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2009 г. В. И. Быков*, С. Б. Цыбенова**

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

**Российский государственный социальный университет, Москва

E-mail: vbykov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.11.2007 г.

Рассмотрена серия простейших термокинетических моделей, в которых кинетическая подсистема отвечает традиционным каталитическим механизмам (моно- и бимолекулярный механизмы Или-Ридила, механизм Ленгмюра-Хиншельвуда), а также автокаталитическим механизмам, характеризующимся множественностью стационарных состояний и автоколебаниями в кинетической области. В качестве технологии исследования выделенных базовых моделей термокинетики используется метод продолжения по параметру. Проведенный параметрический анализ позволил выделить области параметров, где существуют критические эффекты – множественность стационарных состояний и автоколебания.

Как показано в цикле работ В.В. Азатяна и соотр. [1–6], на особенности осуществления неизотермических режимов цепных реакций может значительно влиять кинетика этих процессов. При этом доминирующую роль в формировании концентрационных пределов распространения пламени играют конкуренция, разветвление и обрыв реакционных цепей. Все это дает возможность управлять процессами детонации смесей за счет малых химически активных добавок.

С другой стороны, широкий класс гомогенно-гетерогенных реакций характеризуется заметными тепловыми эффектами [7–14]. Поэтому исследование динамики цепных и гетерогенных каталитических процессов в общем случае должно проводиться с учетом особенностей взаимодействия кинетики и температурных зависимостей химических реакций. Сочетание температурной и кинетической нелинейностей может привести к существенному усложнению физико-химической картины протекания процесса. Так, если кинетическая подсистема имеет несколько стационарных состояний, то учет изменения температуры приводит к автоколебаниям; если же кинетическая подсистема допускает автоколебания, то система в целом может демонстрировать сложные аperiodические режимы.

Для моделирования таких нелинейных и нестационарных явлений необходимо использовать уравнения термокинетики, которые представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений с параметрами. Исследование решений этих уравнений позволяет находить условия возникновения критических явлений – множественность стационарных состояний, поте-

ря устойчивости этих состояний, возникновение осциллирующих режимов и т.п. При этом в русле общего подхода математического моделирования возникает специфическое направление – параметрический анализ соответствующих математических моделей.

В данной работе рассмотрена серия простейших термокинетических моделей, в которых кинетическая подсистема отвечает традиционным каталитическим механизмам, а также автокаталитическим механизмам, характеризующимся множественностью стационарных состояний и автоколебаниями в кинетической области [15–21]. В качестве технологии исследования выделенных базовых моделей термокинетики используется метод продолжения по параметру [22–25]. Проведенный параметрический анализ позволил выделить области параметров, где существуют критические эффекты – множественность стационарных состояний и автоколебания.

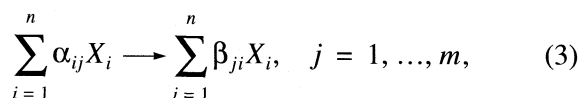
В приближении идеального смешения термокинетическую модель гетерогенной каталитической реакции можно записать в следующем общем виде:

$$\frac{dT}{dt} = \sum_{j=1}^m h_j w_j(T, \mathbf{x}) + \alpha(T_0 - T), \quad (1)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^m \gamma_{ji} w_j(T, \mathbf{x}), \quad i = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где T – температура, $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ – вектор концентраций промежуточных веществ, адсорбированных на поверхности катализатора, γ_{ji} – стехио-

метрические коэффициенты реакций интермедиатов, w_j – скорости этих реакций, h_j – тепловой эффект j -ой реакции, отнесенный к единице поверхности; α – коэффициент, характеризующий интенсивность теплообмена газ–твердое; t – время. Для упрощения в модели (1), (2) не учитываются реакции в газовой фазе и концентрации наблюдаемых веществ предполагаются постоянными. В связи с этим для сложной каталитической реакции



где X_i – символы промежуточных веществ; α_{ji} , β_{ji} – стехиометрические коэффициенты; $\gamma_{ji} = \beta_{ji} - \alpha_{ji}$; скорости отдельных стадий механизма 3, например, для закона действующих масс записываются в виде:

$$w_j(T, \mathbf{x}) = k_j(T) \prod_{i=1}^n x_i^{\alpha_{ji}}, \quad (4)$$

$$k_j(T) = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (5)$$

где k_j , k_j^0 , E_j – константа скорости, предэкспонента и энергия активации j -ой реакции соответственно; R – универсальная газовая постоянная.

При введении безразмерных параметров и переменных термокинетическая модель 1, 2 принимает следующий вид:

$$\frac{dT}{dt} = Q(T, \mathbf{x}) + \alpha(T_0 - T), \quad (6)$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(T, \mathbf{x}), \quad (7)$$

где Q – функция, характеризующая тепловыделение при реакции на поверхности катализатора; $\mathbf{f}$ – вектор-функция, отвечающая кинетике превращений интермедиатов. Специфика динамической системы (6), (7) в том, что в ней выделяется уравнение теплового баланса (6) и кинетическая подсистема (7), отвечающая сложной химической реакции на поверхности катализатора.

Хорошо известно [7, 9–12], что сама по себе кинетическая подсистема (при $T \equiv \text{const}$) может обладать существенно нелинейным (множественность стационарных состояний) и нестационарным (автоколебания) поведением. Поэтому при анализе термокинетических моделей каталитических реакций важной задачей является изучение особенностей взаимодействия тепловой и кинетической подсистем. В этом случае уже классическая диаграмма Семенова “теплоотвод–тепловыделение” имеет свою специфику:

$$Q(T, \mathbf{x}) = \alpha(T - T_0), \quad (8)$$

$$\mathbf{f}(T, \mathbf{x}) = 0, \quad (9)$$

где уравнение стационарности для теплового баланса дополняется уравнениями стационарности промежуточных веществ. При исключении неизвестных $\mathbf{x}$ из (9) в виде $\mathbf{x} = \mathbf{x}(T)$ получаем

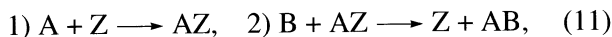
$$Q(T, \mathbf{x}(T)) = \alpha(T - T_0), \quad (10)$$

где функция $\mathbf{x}(T)$ в случае множественности стационарных состояний может характеризоваться гистерезисом. Более того, сама по себе кинетическая подсистема может быть осциллятором. В этом случае взаимодействие тепловой и кинетической составляющих модели будет характеризоваться сложным динамическим поведением. Особенности такого взаимодействия мы изучаем на серии так называемых базовых моделей термокинетики, в которых уравнение теплового баланса дополнено кинетическими подсистемами, отвечающие стандартным механизмам каталитических превращений – механизм Или–Ридила, механизм Ленгмюра–Хиншельвуда, системы с автокатализом и т.п. Использование технологий параметрического анализа динамических систем позволяет провести достаточно исчерпывающий анализ особенностей взаимодействия тепловой и кинетической подсистем [22–26].

В данной работе процедура параметрического анализа реализована в простейшем виде для серии так называемых базовых термокинетических моделей каталитических реакций. Исследованные модели, как правило, минимальны по числу переменных и варьируемых параметров. В общем случае процедура полного параметрического анализа достаточно трудоемка как в математическом, так и в вычислительном смысле. Здесь мы реализуем лишь начальные этапы параметрического анализа. Однако его результаты дают достаточно много информации о возможном динамическом поведении рассматриваемых термокинетических моделей. В частности, становится понятным, что взаимодействие температурной нелинейности с кинетическими особенностями химических реакций дает большое разнообразие динамики изучаемых физико-химических процессов. Более того, процедура параметрического анализа позволяет получить и количественные характеристики химической динамики, что важно не только с теоретической, но, в большей степени, с прикладной точки зрения. Например, в химической технологии каталитических процессов важно знать опасные и безопасные границы варьируемых параметров, которые могут определять аварийные или технологически нежелательные режимы [16, 17].

Мономолекулярный механизм Или–Ридила

Схема превращений:



где A, B, AB – вещества в газовой фазе, Z – катализатор, AZ – промежуточное вещество на поверхности катализатора. Схеме (11) отвечает термодинамическая модель (1), (2) вида

$$dT/dt = h_1 w_1 + h_{-1} w_{-1} + \alpha(T_0 - T), \quad (12)$$

$$dx/dt = w_1 - w_{-1} - w_2, \quad (13)$$

где

$$w_1 = k_1 p_A z, \quad w_{-1} = k_{-1} x, \quad w_2 = k_2 p_B x. \quad (14)$$

Для простоты предполагая температурную зависимость лишь второй стадии и вводя безразмерные переменные и параметры, из (12), (13) получим безразмерную модель:

$$dx/d\tau = k_1 p_A z - k_{-1} x - f(y)x, \quad (15)$$

$$dy/d\tau = \beta f(y)x + s(1 - y), \quad (16)$$

где $z = 1 - x$; x, y – безразмерные концентрация и температура, $Da, \beta, \gamma, s, k_1, k_{-1}, p_A$ – безразмерные параметры; $f(y) = Da \exp(\gamma(1 - 1/y))$ – функция температурной зависимости скорости реакции.

Стационарные состояния (ст.с.) системы (15), (16) являются решениями уравнений:

$$k_1 p_A z - k_{-1} x - f(y)x = 0,$$

$$\beta f(y)x + s(1 - y) = 0.$$

После исключения переменной y получим одно уравнение стационарности

$$\beta f(y(x))x + s(1 - y(x)) = 0, \quad (17)$$

$$\text{где } y(x) = 1 + \frac{\beta}{s} (k_1 p_A (1 - x) - k_{-1} x).$$

Параметрические зависимости. Для (17) в явном виде зависимости, обратные искомым зависимостям ст.с. от параметров, удастся записать следующие:

$$Da(x) = \frac{s(y(x) - 1)}{\beta x \exp(\gamma(1 - 1/y(x)))}, \quad (18)$$

$$\gamma(x) = \frac{y(x)}{y(x) - 1} \ln \frac{s(y(x) - 1)}{\beta Da x}. \quad (19)$$

Для построения зависимостей стационарных значений концентраций и температуры от других параметров необходимо использовать численные процедуры метода продолжения по параметру [24, 25]. Имея эти зависимости, относительно просто построить основные бифуркационные кривые – кривые кратности L_Δ и кривые нейтральности L_σ . Например, для параметров Da, γ после вычисления элементов матрицы Якоби для (15), (16)

$$a_{11} = -k_1 p_A - k_{-1} - f(y), \quad a_{12} = -\frac{\gamma}{y^2} f(y)x,$$

$$a_{21} = \beta f(y), \quad a_{22} = \frac{\beta \gamma}{y^2} f(y)x - s.$$

можно получить следующие выражения для кривых кратности и нейтральности на плоскости параметров (Da, γ) :

$$L_\Delta(Da, \gamma): \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y^2(x)}{y(x) - 1} \left(1 + \frac{s(y(x) - 1)}{\beta x (k_1 p_A + k_{-1})} \right), \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases} \quad (20)$$

$$L_\sigma(Da, \gamma): \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y^2(x)}{y(x) - 1} \times \\ \times \left(1 + \frac{(y(x) - 1)}{\beta x} + \frac{(k_1 p_A + k_{-1})}{s} \right), \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases} \quad (21)$$

Пример построения бифуркационных кривых (20), (21) дан на рис. 1а. Взаимное расположение бифуркационных кривых позволяет выделить на плоскости параметров 6 областей, отличающихся числом и устойчивостью ст.с. Так, в интервалах изменения параметров: $0.01 \leq Da \leq 1, 25 \leq \gamma \leq 70$, существует достаточно протяженная область, где имеется единственное и неустойчивое ст.с., что гарантирует в динамической системе (15), (16) наличие автоколебаний. Автоколебания могут существовать и при трех ст.с., но соответствующая область параметров достаточно узкая. Развитая методика и программно-математическое обеспечение параметрического анализа термокинетических моделей типа (15), (16) позволяет исследовать влияние других параметров на условия существования критических эффектов. Для указанной модели бифуркационные кривые построены при различных комбинациях параметров и исследовано влияние третьего параметра на параметрический портрет в плоскости двух параметров.

Бимолекулярный механизм Или–Ридила

Наряду с (11) одной из базовых каталитических схем превращений является следующий двухстадийный нелинейный механизм окисления CO



которому аналогично (15), (16) соответствует безразмерная термокинетическая модель:

$$dx/d\tau = 2k_1 p_A z^2 - 2k_{-1} x^2 - f(y)x, \quad (23)$$

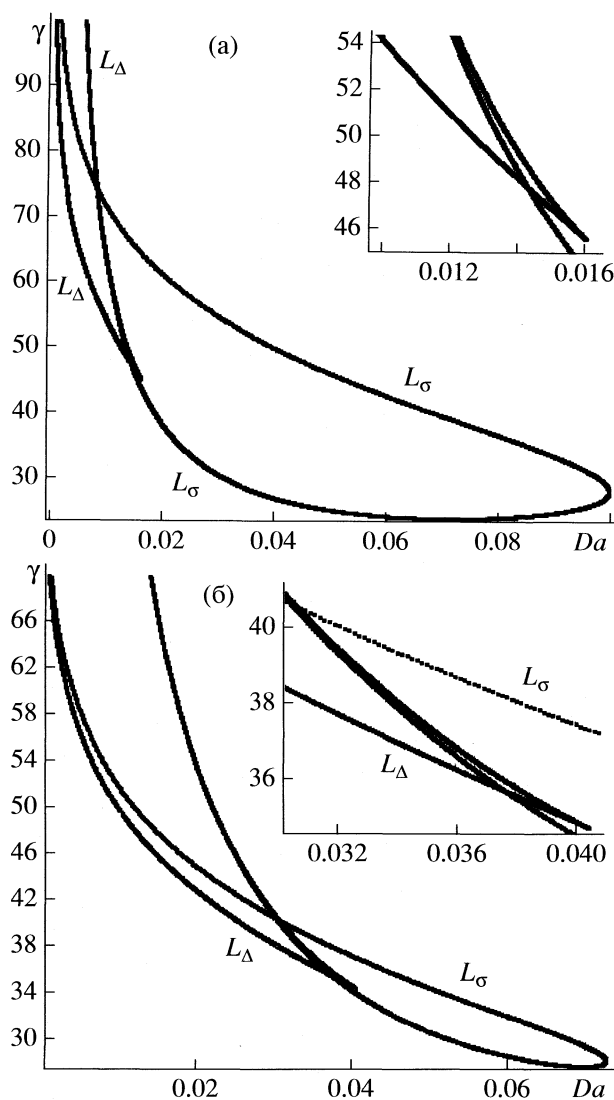


Рис. 1. Кривые кратности (L_Δ) и нейтральности (L_σ) ст.с. для мономолекулярного (а) и бимолекулярного (б) механизма Или–Ридила; $\beta = 0.8$ (а) и 0.6 (б), $s = 1$, $k_1 = 0.12$, $k_{-1} = 0.01$, $p_A = 1$.

$$dy/d\tau = \beta f(y)x + s(1 - y), \quad (24)$$

где основные обозначения соответствуют (15), (16). Уравнение стационарности для (23), (24) аналогично (17), где

$$y(x) = 1 + \frac{2\beta}{s}(k_1 p_A(1 - x)^2 - k_{-1}x^2). \quad (25)$$

Параметрические зависимости аналогичны (18), (19), для которых функция $y(x)$ вычисляется в соответствии с формулой (25). Элементы матрицы Якоби для системы (23), (24) следующие:

$$a_{11} = -4k_1 p_A(1 - x) - 4k_{-1}x - f(y),$$

$$a_{12} = -\frac{\gamma}{y^2}f(y)x, \quad a_{21} = \beta f(y),$$

$$a_{22} = \frac{\beta\gamma}{y^2}f(y)x - s.$$

Кривые кратности и нейтральности ст.с. для плоскости параметров (Da, γ) представляются в виде:

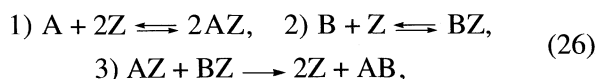
$$L_\Delta(Da, \gamma): \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y^2(x)}{y(x) - 1} \times \\ \times \left(1 + \frac{s(y(x) - 1)}{4\beta x(k_1 p_A(1 - x) + k_{-1}x)} \right), \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases}$$

$$L_\sigma(Da, \gamma): \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y^2(x)}{y(x) - 1} \times \\ \times \left(1 + \frac{(y(x) - 1)}{\beta x} + \frac{4}{s}(k_1 p_A(1 - x) + k_{-1}x) \right), \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases}$$

Пример построения параметрического портрета для бимолекулярного механизма Или–Ридила (22) представлен на рис. 1б. Как и выше, здесь мы приводим лишь один вариант параметрического портрета – в плоскости параметров (Da, γ) . Развита техника и программное обеспечение позволяет достаточно просто строить бифуркационные кривые в любых плоскостях параметров и исследовать влияние на их расположение всех остальных параметров. Все это дает возможность определять критические условия осуществления процесса и исследовать влияние на них различных теплофизических и кинетических параметров. Сравнительный анализ параметрического портрета для бимолекулярного механизма с аналогичным портретом для мономолекулярного механизма (рис. 1а) показывает, что области существования различных режимов (множественности ст.с. и автоколебаний) зависят от кинетических особенностей механизма реакции. Параметрический анализ позволяет дать количественную характеристику этого влияния.

Механизм Ленгмюра–Хиншельвуда

Рассмотрим нелинейную трехстадийную схему превращений:



где Z – катализатор, AZ , BZ – интермедиаты. Соответствующая безразмерная термокинетическая модель имеет вид:

$$dx_1/d\tau = 2k_1p_Az^2 - 2k_{-1}x_1^2 - f(y)x_1x_2, \quad (27)$$

$$dx_2/d\tau = k_2p_Bz - k_{-2}x_2 - f(y)x_1x_2, \quad (28)$$

$$dy/d\tau = \beta f(y)x_1x_2 + s(1 - y), \quad (29)$$

где кинетическая подсистема является нелинейной. Хорошо известно [9], что в изотермическом случае система (27), (28) является каталитическим триггером – системой с тремя ст.с., два из которых устойчивы и одно неустойчиво. Это приводит к тому, что зависимость стационарной скорости третьей реакции может иметь гистерезис по параметру y , т.е. в ст.с. функция тепловыделения в стационарном уравнении теплового баланса (29)

$$\beta f(y)x_1(y)x_2(y) + s(1 - y) = 0 \quad (30)$$

может иметь гистерезисный характер. В общем случае соответствующие явные выражения получить затруднительно, однако в частном случае необратимость стадий адсорбции в (35) можно дать наглядную геометрическую интерпретацию. Действительно, для $k_{-1} = k_{-2} = 0$ из (27), (28) имеем:

$$2k_1p_Az^2 - f(y)x_1x_2 = 0, \quad (31)$$

$$k_2p_Bz - f(y)x_1x_2 = 0. \quad (32)$$

Система двух уравнений (31), (32) при $y = \text{const}$ имеет четыре решения: два граничных 1) $x_1 = 1$, $x_2 = 0$; 2) $x_1 = 0$, $x_2 = 1$, для которых скорость реакции равна нулю, а также при определенных значениях параметров еще два внутренних ст.с., для которых

$$z = k_2p_B/(2k_1p_A). \quad (33)$$

Стационарные значения x_1 , x_2 определяются в соответствии с квадратным уравнением и могут быть определены в явном виде. Здесь мы его не используем, поэтому не приводим. В ст.с. согласно (33) диаграмма Семенова (30) имеет вид

$$(k_2p_B)^2/2k_1p_A = s(y - 1). \quad (34)$$

Кроме (33) должна быть учтена нулевая ветвь стационарной скорости реакции, для которой стационарная температура $y = 1$. Расчеты показывают, что при малых k_{-1} , k_{-2} график зависимости стационарной скорости реакции от температуры мало меняется за исключением точек бифуркации – перескока с одной ветви устойчивых ст.с. на другую. При этом величины стационарных значений могут мало отличаться от (34).

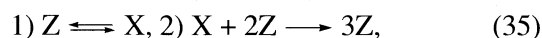
Термокинетическая модель (27)–(29) является трехмерной динамической системой. Ее специфика состоит в том, что в ней сочетаются триггер и осциллятор. Кинетическая подсистема имеет свой-

ства триггера, а система “температура+концентрация” может иметь автоколебания. Поэтому динамика системы (27)–(29) в общем случае может быть достаточно сложной и ее детальное изучение заслуживает специального исследования.

Автокаталитические схемы превращений

Здесь мы исследуем несколько термокинетических моделей, отвечающих автокаталитическим схемам реакций. Они являются в определенном смысле простейшими из нелинейных схем, которые обладают существенно нелинейными свойствами – множественностью ст.с. и автоколебаниями. В изотермической постановке задачи соответствующие кинетические модели рассмотрены в [7, 9]. Специфика настоящего исследования состоит в том, что в термокинетических моделях сочетается температурная и кинетическая нелинейности, что может приводить к значительному усложнению наблюдаемой физико-химической картины осуществления каталитических реакций со значительными тепловыми эффектами.

Рассмотрим следующую автокаталитическую схему:



где Z – активное место на поверхности катализатора, X – интермедиат. Схеме (35) отвечает термокинетическая модель:

$$\frac{dT}{dt} = \sum_i h_i w_i(x, T) + \alpha(T_0 - T), \quad (36)$$

$$\frac{dx}{dt} = w_1(x, T) - w_{-1}(x, T) - w_2(x, T),$$

где

$$w_1(x, T) = k_1(T)(1 - x), \quad w_{-1}(x, T) = k_{-1}(T)x,$$

$$w_2(x, T) = k_2(T)x(1 - x)^2.$$

Вводя безразмерные переменные и параметры по системе обезразмеривания Франк-Каменецкого и для простоты предполагая зависимость от температуры только k_{-1} ($E_1 = E_2 = 0$, $h_1 = h_2 = 0$, $E_{-1} \neq 0$, $h_{-1} \neq 0$), систему (36) запишем в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{d\tau} &= \beta f(y)x + s(1 - y) = f_1(x, y), \\ \frac{dx}{d\tau} &= k_1z - f(y)x - k_2xz^2 = f_2(x, y), \end{aligned} \quad (37)$$

где $z = 1 - x$, как и выше $f(y) = Da \exp(\gamma(1 - 1/y))$, x , y – безразмерные концентрация и температура соответственно; β , s , Da , γ , k_1 , k_2 – безразмерные параметры; τ – безразмерное время. Как уже отмечалось, цель исследования заключается в том, чтобы отыскать область существования автоколеба-

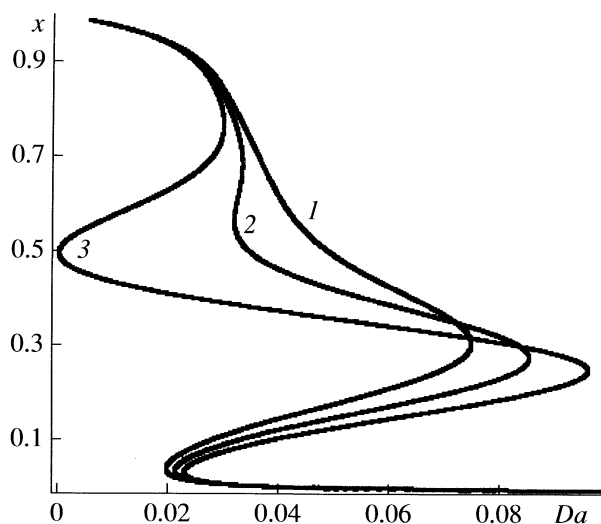


Рис. 2. Параметрические зависимости $x(Da)$ для автокаталитического триггера; $\beta = 0.375$, $s = 2$, $\gamma = 75$, $k_1 = 0.6$: $k_1 = 2$ (1), 2.2 (2), 2.4 (3).

ний, исследовать влияние различных параметров на характеристики системы, определить динамику процесса, разбить параметрическое пространство на области, отвечающие качественно разным типам динамического поведения.

Стационарные состояния системы (37) являются решениями уравнений:

$$\beta f(y)x + s(1 - y) = 0, \quad k_1 z - f(y)x - k_2 x z^2 = 0.$$

Исключая y и подставляя его в первое уравнение получаем следующее нелинейное уравнение:

$$\beta Da \exp(\gamma(1 - 1/y(x)))x + s(1 - y(x)) = 0, \quad (38)$$

где $y(x) = 1 + (k_1 - k_2 x(1 - x))(1 - x)\beta/s$.

Тип устойчивости ст.с. определяется корнями характеристического уравнения:

$$\lambda^2 - \sigma\lambda + \Delta = 0, \quad (39)$$

где σ и Δ находятся с помощью элементов матрицы Якоби:

$$a_{11} = \frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\gamma}{y^2} \beta x f(y) - s, \quad a_{12} = \frac{\partial f_1}{\partial x} = \beta f(y),$$

$$a_{21} = \frac{\partial f_2}{\partial y} = -\frac{\gamma}{y^2} x f(y), \quad (40)$$

$$a_{22} = \frac{\partial f_2}{\partial x} = -k_1 - f(y) - k_2(1 - x)(1 - 3x),$$

а именно

$$\sigma = a_{11} + a_{22}, \quad \Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}. \quad (41)$$

Параметрические зависимости. Из уравнения стационарности (38) в явном виде можно получить параметрические зависимости, например:

$$Da(x) = \frac{s(y(x) - 1)}{\beta x \exp(\gamma(1 - 1/y(x)))}. \quad (42)$$

Расчеты показывают, что область множественности ст.с. при увеличении параметра s уменьшается. Аналогично получим зависимость $\gamma(x)$:

$$\gamma(x) = \frac{y(x)}{y(x) - 1} \ln \frac{s(y(x) - 1)}{\beta x Da}. \quad (43)$$

В данной плоскости параметров при увеличении β область множественности уменьшается (рис. 2). На рис. 2 приведен лишь один пример построения параметрической зависимости ст.с. График $x(Da)$ показывает, что в интервале $0.02 \leq Da \leq 0.03$ на третьей кривой возможно существование пяти ст.с. При варьировании второго параметра интервалы существования трех и пяти ст.с. изменяются. Наличие пяти ст.с. в данной модели отвечает взаимодействию кинетической нелинейности (в изотермическом случае рассмотренный автокаталитический механизм является триггером) с температурной нелинейностью.

Кривые кратности L_Δ : $\Delta = 0$ является границей, разделяющей область параметров на области с одним и тремя ст.с. Выделим, например, плоскость параметров (Da, γ) и выпишем уравнение для кривой кратности L_Δ в этой плоскости. Для этого необходимо решить систему:

$$f_1(x, y, Da, \gamma) = 0, \quad f_2(x, y, Da, \gamma) = 0, \quad (44)$$

$$\Delta(x, y, Da, \gamma) = 0,$$

где Δ определяется с помощью элементов матрицы Якоби (40).

Используя явное выражение $Da(y, \gamma)$ (42) и подставив в уравнение (41), получим границы области множественности ст.с. в плоскости параметров (Da, γ) :

$$L_\Delta(Da, \gamma): \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y(x)^2}{y(x) - 1} \times \\ \times \left(1 + \frac{s(y(x) - 1)}{\beta x (k_1 + k_2(1 - x)(1 - 3x))} \right), \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases}$$

Пример кривых кратности по явным выражениям в плоскости параметров (Da, k_2) приведен на рис. 3. Область с пятью ст.с. достаточно узкая, а три ст.с. наблюдаются в широкой области параметров, причем эта область состоит из двух частей, что соответствует двум типам нелинейностей, присутствующих в рассмотренной модели, — температурной и кинетической.

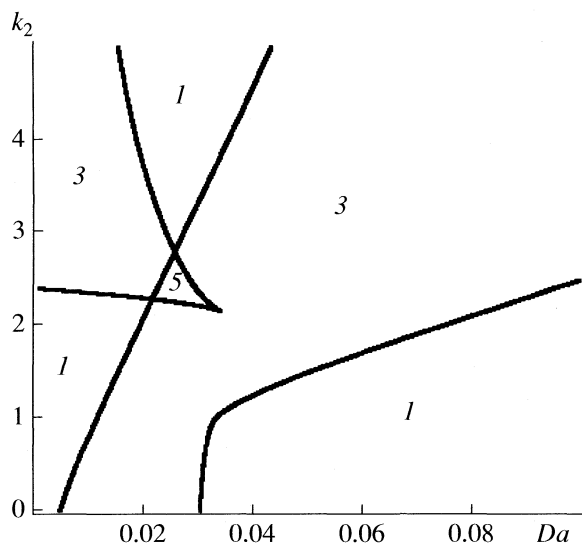


Рис. 3. Кривая кратности $L_\Delta(k_2, Da)$ для модели (37) – случай пяти ст.с.; 1–5 – число ст.с. в данной области параметров; $\beta = 0.375$, $s = 2$, $\gamma = 75$, $k_1 = 0.6$.

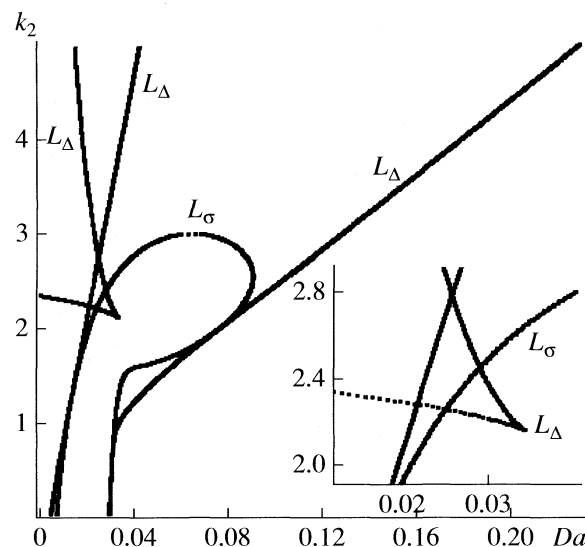


Рис. 4. Параметрический портрет на плоскости (Da, k_2) для модели (37); $\beta = 0.375$, $s = 2$, $\gamma = 75$, $k_1 = 0.6$.

Полученные зависимости позволяют достаточно просто исследовать изменение области множественности в различных плоскостях параметров. Данные расчета показывают, что в плоскости параметров (Da, γ) при варьировании параметра s с его уменьшением область множественности увеличивается.

В других плоскостях параметров не удалось получить выражения для построения L_Δ в явном виде. Поэтому была использована процедура графического построения L_Δ . Данная процедура состоит в построении серии параметрических зависимостей по одному из параметров при варьировании второго параметра. Заметим, что соответствующие зависимости удастся построить для всех параметров. Интервал множественности ст.с. заключается между точками поворота параметрической кривой (максимальными и минимальными значениями). При варьировании второго параметра границы этого интервала ограничивают область множественности ст.с. на соответствующей плоскости параметров.

Кривые нейтральности L_σ : $\sigma = 0$ определяет тип устойчивости ст.с. Для построения L_σ , например в плоскости (Da, γ) , нужно решить следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} f_1(x, y, Da, \gamma) &= 0, & f_2(x, y, Da, \gamma) &= 0, \\ \sigma(x, y, Da, \gamma) &= 0. \end{aligned} \quad (45)$$

Подставляя явное выражение параметрической зависимости $Da(x)$ в третье уравнение, полу-

чаем уравнение кривой нейтральности в явном виде:

$$L_\sigma(Da, \gamma): \begin{cases} \gamma(x) = \frac{y(x)^2}{y(x) - 1} \times \\ \times \left(1 + \frac{y(x) - 1}{\beta x} + \frac{k_1 + k_2(1 - x)(1 - 3x)}{s} \right), \\ Da = Da(x, \gamma(x)). \end{cases}$$

Получение явных выражений для построения L_σ в других плоскостях параметров оказалось затруднительным. Поэтому здесь также пришлось использовать графическую процедуру построения кривых нейтральности. Строятся серии параметрических зависимостей по одному из параметров при варьировании второго параметра. На параметрическую плоскость наносятся точки, отвечающие смене знака σ , т.е. $\sigma = 0$.

Взаимное расположение кривых кратности (L_Δ) и нейтральности (L_σ) задает параметрический портрет системы. Он определяет различные области параметров, отличающиеся числом и типом устойчивости ст.с. В нашем случае таких областей может быть шесть (см. рис. 4). Здесь есть области с единственным устойчивым ст.с. (1), единственным неустойчивым ст.с. (2), тремя ст.с. (3)–(5), два из которых могут быть устойчивыми, тремя неустойчивыми ст.с. (6) и т.д. Как и выше, область, ограниченная кривой кратности, состоит из двух подобластей, петля кривой нейтральности расположена между ними.

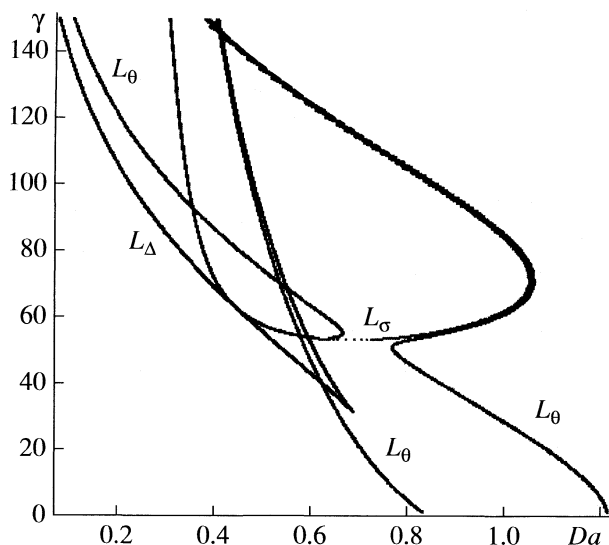
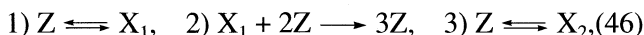


Рис. 5. Параметрический портрет для автокаталитического осциллятора (47) на плоскости (Da, γ) ; $\beta = 0.6$, $s = 1$, $k_1 = 0.12$, $k_{-1} = 0.01$, $k_3 = 0.0032$, $k_{-3} = 0.002$.

Автокаталитический осциллятор

Дополним схему реакции (35) так называемой буферной стадией:



где X_1, X_2 – промежуточные вещества на поверхности катализатора Z . Как известно, кинетическая модель, отвечающая автокаталитической схеме превращений (46) является простейшим автокаталитическим осциллятором – системой, допускающей автоколебательные режимы. Как и выше, дополним соответствующую (46) кинетическую модель уравнением теплового баланса и рассмотрим полученную систему в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{d\tau} &= \beta f(y)x_1 z^2 + s(1-y), \\ \frac{dx_1}{d\tau} &= k_1 z - k_{-1}x_1 - f(y)x_1 z^2, \\ \frac{dx_2}{d\tau} &= k_3 z - k_{-3}x_2, \end{aligned} \quad (47)$$

где $z = 1 - x_1 - x_2$; x_1, x_2 – безразмерные концентрации и температура, $Da, \beta, \gamma, s, k_1, k_{-1}, k_3, k_{-3}$ – безразмерные параметры системы.

Для системы (47) ст.с. определяются из уравнения (относительно x_1):

$$\beta f(y(x_1))x_1 z^2 + s(1 - y(x_1)) = 0, \quad (48)$$

где

$$x_2 = \frac{k_3(1-x_1)}{k_3+k_{-3}}, \quad \alpha = \frac{k_3}{k_3+k_{-3}},$$

$$z = (1-x_1)(1-\alpha), \quad y(x_1) = 1 + \frac{\beta}{s}(k_1 z - k_{-1}x_1),$$

$$f(y(x_1)) = Da \exp(\gamma(1-1/y)).$$

Условия устойчивости ст.с. Имеется много критериев, позволяющих оценить знак собственных значений матрицы Якоби без вычисления самих корней. Одним из таких критериев является критерий Рауса–Гурвица. Например, для системы трех уравнений (47) он формируется следующим образом. Характеристическое уравнение третьего порядка имеет вид:

$$\lambda^3 - \sigma\lambda^2 + \delta\lambda - \Delta = 0, \quad (49)$$

где σ, Δ, δ выражаются через элементы матрицы Якоби.

По критерию Рауса–Гурвица ст.с. устойчиво, если выполняются неравенства $\sigma > 0$, $\theta = \sigma\delta - \Delta > 0$, $\Delta > 0$. Для системы (47) найдем элементы матрицы Якоби:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -(k_1 + k_{-1}) - f(y)(z - 2x_1), \\ a_{12} &= -k_1 + 2f(y)x_1 z, \quad a_{13} = -\frac{\gamma}{y^2}f(y)x_1 z^2, \\ a_{21} &= -k_3, \quad a_{22} = -(k_3 + k_{-3}), \quad a_{23} = 0, \\ a_{31} &= \beta f(y)z(z - 2x_1), \quad a_{32} = -2\beta f(y)x_1 z, \\ a_{33} &= \frac{\gamma}{y^2}\beta f(y)x_1 z^2 - s. \end{aligned}$$

Из условий стационарности для системы (47) аналогично выше рассмотренным моделям можно получить явные выражения для параметрических зависимостей:

$$Da(x_1) = \frac{s}{\beta} \frac{y(x_1) - 1}{x_1 z^2 \exp(\gamma(1 - 1/y(x_1)))}, \quad (50)$$

$$\gamma(x_1) = \frac{y(x_1)}{y(x_1) - 1} \ln \frac{s(y(x_1) - 1)}{\beta Da x_1 z^2}. \quad (51)$$

Как и выше, знание явного вида параметрической зависимости позволяет в рамках процедуры параметрического анализа модели (47) относительно легко построить бифуркационные кривые, определяющие множественность стационар-

ных состояний, их устойчивость и условия существования автоколебаний.

Параметрический портрет модели (47) в отличие от ранее рассмотренных моделей, будет состоять из трех кривых $\sigma = 0$, $\Delta = 0$, $\theta = 0$. Например, в плоскости параметров (Da, β) , эти кривые разбивают параметрическую плоскость на большое число областей с различным числом и типом устойчивости ст.с. (рис. 5).

Таким образом, сочетание кинетической и температурной нелинейностей может привести к существенному усложнению динамики каталитической системы. Так, если в кинетической подсистеме существует множественность стационарных состояний, то изменение температуры может привести к автоколебаниям, либо при трех степенях свободы и к сложной динамике. Приведенные математические модели являются в определенном смысле простейшими, они минимальны как по нелинейности, так и по размерности фазового пространства. В термо-кинетических осцилляторах нелинейность кинетической составляющей не превосходит трех, а температурная зависимость традиционно экспоненциальная $\exp(\gamma(1 - 1/y(x)))$. Как показывают наши исследования, предложенные модели могут быть взяты в качестве базовых при описании и интерпретации сложной динамики термо-кинетических процессов на поверхности катализатора.

Использование современных математических и программных средств позволяет далеко продвинуться в анализе всего многообразия нелинейных свойств динамических систем. Характеризуя состояние проблемы, выделим два направления. К первому можно отнести работы в которых используется достаточно тонкая техника математического анализа (ляпуновские коэффициенты, нелокальные бифуркации и т.п) с целью исследования конкретной модели “вглубь”. При этом часто большое разнообразие фазовых портретов получают в очень узких областях параметров, которые с инженерной точки зрения можно считать несущественными. Второе направление работ по параметрическому анализу можно характеризовать как исследование “вширь” [22, 23]. Здесь выделяются наиболее значимые перестройки фазовых портретов, строятся основные бифуркационные кривые в различных плоскостях физико-химических параметров, вся технология параметрического анализа оформляется в виде информационно-вычислительной системы, которая является необходимым и эффективным инструментом при математическом моделировании термокинетических процессов.

В данной работе продемонстрирована не техника математического исследования, а результаты анализа влияния параметров на динамические характеристики конкретных базовых моделей

термокинетики. Параметрический анализ включает определение ст.с., их устойчивости, зависимости стационарных характеристик от параметров, построение линий бифуркаций ст.с., параметрических и фазовых портретов, временных зависимостей. Полученные результаты имеют не только методическое значение, достаточно полно описывая особенности ряда базовых моделей термокинетики. Они полезны и с практической точки зрения. Наличие явных выражений для бифуркационных кривых в плоскостях безразмерных параметров позволяет строить их и в плоскостях размерных теплофизических, геометрических и кинетических параметров, отвечающих конкретной геометрии, теплофизике и кинетике реальных экзотермических процессов.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию РФ – по программе “Развитие научного потенциала высшей школы” (грант 2.1.1/2104).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 812.
2. Азатян В.В., Болодян И.А., Шебеко Ю.Н. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 5. С. 12.
3. Азатян В.В., Болодян И.И., Шебеко Ю.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 775.
4. Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Вегишкин Г.К. // Там же. 2004. Т. 78. № 6. С. 1036.
5. Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 397.
6. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Там же. 2006. Т. 80. № 7. С. 1194.
7. Быков В.И. // Там же. 1985. Т. 54. № 11. С. 2712.
8. Slinko M.M., Jaeger N.I. Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1994. 380 p.
9. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: КомКнига, 2006. 328 с.
10. Yablonski G.S., Bykov V.I., Gorban A.N., Elokhin V.I. Kinetic models of catalytic reactions. Amsterdam: Elsevier, 1991. 400 p.
11. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с.
12. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.
13. Bykov V.I., Pushkareva T.P. // React. Kinet. Catal. Lett. 1994. V. 52. № 1. P. 87.
14. Bykov V.I., Pushkareva T.P. // Ibid 1995. V. 54. № 1. P. 145.
15. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. // Докл. АН. 2000. Т. 374. № 5. С. 640.

16. Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М.Г. // Там же. 2001. Т. 378. № 2. С. 214.
17. Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М.Г. // Там же. 2001. Т. 378. № 3. С. 355.
18. Чумаков Г.А., Слинько М.Г., Беляев В.Д. // Там же. 1980. Т. 253. № 3. С. 653.
19. Чумаков Г.А., Слинько М.Г. // Там же. 1982. Т. 266. № 5. С. 1194.
20. Chumakov G.A., Chumakova N.A. // XV Int. Conf. on Chem. Reactors. CHEMREACTOR-15. Abstracts (Helsinki, June 5–8, 2001). Novosibirsk: Boreskov Inst. Catal., 2001. P. 75.
21. Быков В.И., Цыбенова С.Б. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1566.
22. Быков В.И., Цыбенова С.Б. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 5. С. 36.
23. Быков В.И., Цыбенова С.Б. // Теорет. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 1. С. 64.
24. Быков В.И., Цыбенова С.Б. // Вычислительные технологии. 2001. Т. 6. № 4. С. 9.
25. Быков В.И., Цыбенова С.Б. // Там же. 2002. Т. 7. № 5. С. 21.
26. Холодниок М., Клич А., Кубичек М., Марек М. Методы анализа нелинейных динамических моделей. М.: Мир, 1991. 368 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 614.841.12

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА НОРМАЛЬНУЮ СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ БОГАТЫХ ОКОЛОПРЕДЕЛЬНЫХ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

© 2009 г. Ю. Н. Шебеко, И. А. Болодьян, А. Ю. Шебеко, В. Ю. Навценя, А. В. Томили

Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России,

г. Балашиха Московской области

E-mail: yn_shebeko@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2007 г.

Экспериментально определена нормальная скорость горения $S_{нн}$ богатых околопредельных смесей водород – окислительная среда – флегматизатор (окислительная среда – смесь азота и кислорода с содержанием 15, 20.6 и 25 об. % O_2 ; флегматизаторы – трифторметан CF_3H , пентафторэтан C_2F_5H , перфторбутан C_4F_{10} , ингибитор АКМ). Выявлено нарушение эмпирического правила приближительного постоянства нормальной скорости горения околопредельных смесей. В случае пентафторэтана C_2F_5H обнаружен ярко выраженный максимум на зависимости $S_{нн}$ от содержания флегматизатора. Выявлена высокая эффективность ингибитора АКМ по отношению к горению околопредельных смесей в обогащенных кислородом окислительных средах.

Один из наиболее важных показателей эффективности ингибитора – степень его влияния на нормальную скорость горения газовых смесей. Изучению этого влияния посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ [1–10]. Однако при этом рассматривали, как правило, смеси, по своему составу близкие к стехиометрическим. Околопредельные смеси исследованы несравненно меньше, хотя данные по зависимости нормальной скорости горения $S_{нн}$ от концентрации флегматизаторов для таких смесей могли бы способствовать более глубокому пониманию природы химического влияния добавок на предельные явления при распространении пламени по газовым смесям.

В ряде работ, например в [11, 12], формулируется правило приближительного постоянства нормальной скорости горения газовых смесей на концентрационных пределах распространения пламени, которая определяется не составом смеси (например, наличием тех или иных флегматизаторов), а условиями теплообмена фронта пламени с окружающей средой. Это положение экспериментально подтверждено в работе [13], где путем измерения скорости распространения пламени сверху вниз по смесям углеводород – воздух – флегматизатор в трубе диаметром $d = 5$ см и длиной $L = 150$ см обнаружено, что величина $S_{нн}$ для околопредельных смесей не зависит от содержания флегматизатора. При этом предельные значения $S_{нн}$ для бедных и богатых смесей заметно отличаются. Следует также отметить результаты [8, 9, 14, 15], которые обсуждаются ниже. В то же время данные по влиянию галогенсодержащих ингибиторов на нормальную скорость горения околопредельных смесей

весьма немногочисленны, особенно когда окислительная среда по своему составу отличается от воздуха.

Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке сформулированного выше правила приближительного постоянства нормальной скорости горения околопредельных смесей при наличии в них ингибиторов для богатых смесей водород – окислительная среда (смесь азота и кислорода) – ингибитор околопредельного состава. Выбор для исследования богатых смесей обусловлен особенностями использованной экспериментальной методики (измерения в бомбе постоянного объема [16, 17]). Суть этой методики состоит в экспериментальном измерении давления при сгорании газовых смесей в замкнутом сосуде сферической формы и обработке полученных кривых “давление – время”. В то же время для бедных околопредельных смесей с концентрацией H_2 ниже 9 об. % характерен так называемый пузырьковый режим распространения пламени [9, 11, 18], при котором повышение давления незначительно, и методика [16, 17] неприменима. Изучались богатые смеси, концентрация H_2 в которых не более чем на 1 об. % ниже соответствующего верхнего концентрационного предела распространения пламени (ВКПР) при заданном содержании ингибитора. Величины ВКПР взяты из работ [19, 20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на установке, описанной в работах [21, 22]. Ее основу составляет сферический реакционный сосуд объемом 4.2 дм^3

(диаметр 0.2 м). Смеси готовили по парциальным давлениям непосредственно в реакционном сосуде. Зажигание осуществляли в центре электрической искрой с энергией ~1 Дж по прошествии не менее 5 минут после напуска компонентов, что, как показано в [21, 22], достаточно для равномерного перемешивания смеси. Давление в сосуде в процессе сгорания смеси регистрировали датчиком “Карат-ДИ” с постоянной времени 10^{-3} с с подачей сигнала на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и далее на компьютер. Перед зажиганием исследуемая газовая смесь находилась при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве горючего газа использовали водород, в качестве ингибиторов и флегматизаторов – пентафторэтан C_2F_5H , трифторэтан CF_3H , перфторбутан C_4F_{10} и ингибитор АКМ, разработанный в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН и представляющий собой смесь непредельных углеводородов со связями $C=C$ и предельных углеводородов. Характеристики горения предварительно перемешанных смесей водорода в смесях с указанными выше химически активными агентами изучали при горении в воздухе, а также в окислительных средах, состоящих из кислорода и азота с концентрациями O_2 в азотокислородной смеси 15 и 25 об. %.

Горючие смеси составляли следующим образом. Вначале вакуумировали реакционный сосуд до остаточного давления не выше 0.5 кПа. Затем подавали требуемое количество горючего газа и ингибитора. При изучении горения в воздухе далее напускали воздух до атмосферного давления. При горении в азотокислородных окислительных средах с концентрацией 15 и 25 об. % O_2 вначале подавали требуемое количество добавочного азота или кислорода соответственно, а затем воздух до атмосферного давления. Кривые “давление – время” при сгорании газовой смеси обрабатывали по методике [16, 17].

Расчетную зависимость изменения давления в сосуде во времени получали интегрированием дифференциального уравнения математической модели процесса:

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{3\pi^{1+1/\gamma_u}(1-n_u\pi^{-1/\gamma_u})^{2/3}G}{a(\pi^{1/\gamma_u}-(\gamma_u-\gamma_b)n_u/\gamma_u)}S_{ui}, \quad (1)$$

в котором

$$n_u = 1 - \left[\pi^{1/\gamma_u} + \frac{\gamma_b - 1}{\gamma_u - 1} (1 - \pi^{1/\gamma_u - 1}) - 1 \right] / G, \quad (2)$$

$$G = \gamma_b \left[1 + \frac{\pi_e - 1}{\gamma_b} - \frac{\gamma_u(\gamma_b - 1)}{\gamma_b(\gamma_u - 1)} \right] \pi^{1/\gamma_u - 1} + \frac{\gamma_b - \gamma_u}{\gamma_u - 1}, \quad (3)$$

где $\pi = p/p_i$ – относительное давление, p – текущее расчетное давление в сосуде, кПа; p_i – начальное давление в сосуде, кПа; t – время, с; a – радиус реакционного сосуда, м; γ_u и γ_b – соответственно показатели адиабат горючей смеси и продуктов горения; $n_u = m_u/m_i$ – относительная масса горючей смеси в сосуде; m_u – текущее значение массы горючей смеси, кг; m_i – начальное значение массы горючей смеси, кг; $\pi_e = p_e/p_i$ – относительное максимальное давление взрыва в сосуде; p_e – максимальное давление взрыва в сосуде при начальном давлении p_i , кПа; S_u – текущее значение скорости распространения пламени, м/с.

Радиус пламени (r_b) вычисляли по формуле

$$r_b = (1 - n_u\pi^{-1/\gamma_u})^{1/3} a. \quad (4)$$

Зависимость нормальной скорости от давления и температуры смеси описывали соотношением

$$S_u = S_{ui}(p/p_i)^n(T_u/T_i)^m, \quad (5)$$

где S_{ui} – начальная скорость распространения пламени (при начальном давлении и температуре), м/с; T_u – текущее значение температуры смеси, К; T_i – начальная температура смеси в сосуде, К; n – барический показатель; m – температурный показатель.

Принимается, что свежая смесь при горении в замкнутом сосуде сжимается практически адиабатически. В этом случае изменение нормальной скорости горения с ростом давления описывается выражением

$$S_u = S_{ui}\pi^\varepsilon, \quad (6)$$

где $\varepsilon = (m + n - m/\gamma_u)$ – обобщенный термокинетический показатель. В расчете используется предположение о равенстве показателей адиабат продуктов горения и свежей смеси ($\gamma_u = \gamma_b$). Значение π_e взято из экспериментальных данных по максимальному давлению взрыва, полученных в настоящей работе.

Из экспериментальных значений давления выбирали не менее семи $p_k(t_k)$, удовлетворяющих условию

$$1.1p_i \leq p_k(t_k) \leq 0.9p_n, \quad (7)$$

где p_n – давление, соответствующее точке перегиба кривой изменения давления взрыва от времени, кПа. Путем вычисления кривых “давление – время” по изложенной выше методике и сравнения расчетных и экспериментальных данных по указанным кривым определяются параметры S_{ui} и ε таким образом, чтобы среднеквадратичное отклонение расчетной кривой “давление – время” от выбранных экспериментальных точек было минимальным.

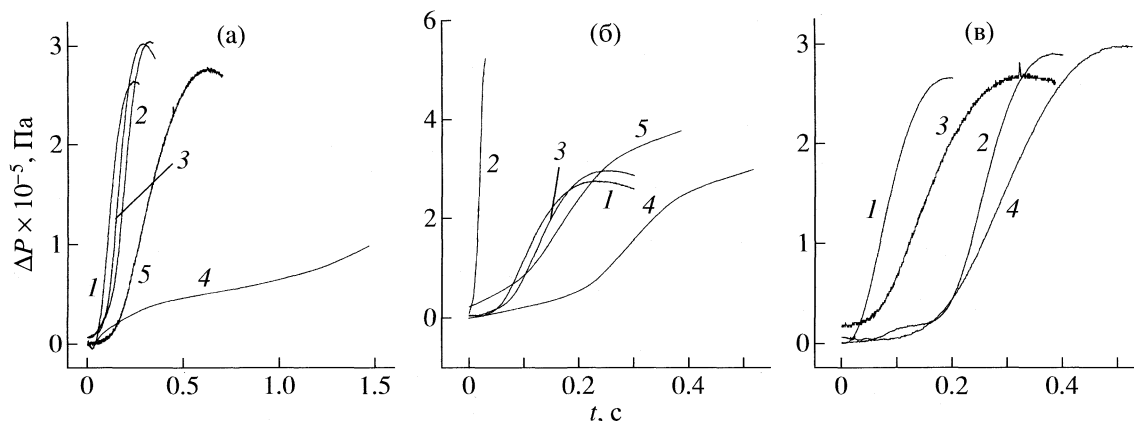


Рис. 1. Типичные осциллограммы “давление – время” при сгорании богатых околопредельных смесей водород – окислительная среда – ингибитор для концентраций кислорода в окислительной среде 15 (а), 20,6 (б) и 25 об. % (в) при содержании ингибиторов 3 об. %: 1 – смесь без ингибиторов, 2 – C_2F_5H , 3 – CF_3H , 4 – АКМ, 5 – C_4F_{10} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены типичные осциллограммы “давление – время” ($\Delta P - t$) при сгорании богатых околопредельных смесей водород – окислительная среда – ингибитор при различных концентрациях кислорода в окислительной среде при содержании ингибиторов 3 об. %. Видно, что введение ингибиторов, как правило, приводит к снижению скорости нарастания давления взрыва (это следует из сравнения кривых “давление – время” для смесей с ингибиторами и без них). Исключением является случай пентафторэтана C_2F_5H для горения в воздухе (рис. 1б), когда введение в смесь добавок приводит к увеличению скорости нарастания давления взрыва. В то же время видно, что ингибитор АКМ наиболее эффективно снижает как скорость нарастания давления взрыва, так и максимальное давление взрыва. Природа указанных эффектов будет обсуждена ниже.

В табл. 1 представлены определенные в соответствии с изложенной выше методикой значения величин S_{ui} и ϵ .

Следует отметить, что параметр ϵ находится, как правило, в интервале от -1.0 до -0.7 (исключение составляют смеси без флегматизаторов). Так как нормальная скорость горения всегда растет с ростом начальной температуры смеси [11, 12], то можно утверждать, что величина барического показателя m нормальной скорости горения отрицательна.

В таблице 1 приведено значение относительной среднеквадратической погрешности δ отклонения экспериментально измеренной зависимости “давление – время” от расчетной. Расчетная зависимость получена с помощью изложенной выше методики. Погрешность определяли по величине давления для заданных моментов времени, число которых варьировали от 7 до 10. Видно,

что величины δ , как правило, не превышают 10%, т.е. качество аппроксимации достаточно высокое. Это свидетельствует о достоверности рассчитанных значений S_{ui} и ϵ . Относительная погрешность определения S_{ui} составляет не более 15%. Величина δ оказывается относительно малочувствительной к изменению ΔP_{max} в случаях, когда ΔP_{max} невелико (не выше 0.1 МПа), при этом погрешность его определения составляет не более 25%.

На рис. 2 приведены зависимости нормальной скорости горения S_{ui} от относительной концентрации c_{rel} (под относительной концентрацией c_{rel} понимается отношение содержания ингибитора в исследуемой богатой смеси к его содержанию в точке флегматизации (табл. 2)) для различных ингибиторов при концентрациях кислорода в азотокислородной окислительной среде 15, 20.6 (воздух) и 25 об. %. Величины пределов на верхних ветвях кривых флегматизации взяты из экспериментов [19, 20]. Данные рис. 2 характеризуют влияние содержания кислорода в окислительной среде на флегматизирующую эффективность различных ингибиторов, что позволяет провести сравнительный анализ роли $[O_2]$ в изменении нормальной скорости горения.

Особый интерес представляют данные рис. 2г, характеризующие влияние содержания кислорода в окислительной среде на ингибирующую эффективность пентафторэтана C_2F_5H . Горение водорода с добавками C_2F_5H в воздухе характеризуется ярко выраженным максимумом при $c_{rel} \approx 0.2$, в то же время при $[O_2] = 15$ и 25 об. % в указанном диапазоне c_{rel} происходит монотонное снижение S_{ui} с ростом относительной концентрации ингибитора. Для повышенного содержания кислорода ($[O_2] = 25$ об. %) величины S_{ui} достигает максимального значения вблизи точки флегматизации. Указанные особенности обусловлены, вероятно, активным участием C_2F_5H в процессах горения,

Таблица 1. Зависимость параметров S_{ui} и ϵ от состава смеси

c_1	c_2	$\Delta P_{\max}$, МПа	S_{ui}	$-\epsilon$	δ	c_1	c_2	$\Delta P_{\max}$, МПа	S_{ui}	$-\epsilon$	δ
C ₄ F ₁₀ , 15 об. % O ₂						CF ₃ H, 20.6 об. % O ₂					
55	0	0.27	0.51	0.99	1	72.5	0	0.27	0.51	0.97	0.7
40	3	0.28	0.16	0.90	4.3	55	3	0.29	0.33	0.58	2.0
25	6	0.04	0.22	0.94	2.4	45	6	0.27	0.31	0.83	1.6
20	9	0.05	0.24	0.9	4.8	35	9	0.3	0.27	0.72	1.2
10	12	0.04	0.26	0.98	16.9	30	12	0.33	0.26	0.88	0.9
9.5	12.5	0.05	0.19	0.90	8.5	27.5	15	0.35	0.15	0.91	1.2
C ₄ F ₁₀ , 20.6 об. % O ₂						17.5	18	0.41	0.14	0.86	2.9
72.5	0	0.27	0.51	0.97	0.7	12	21	0.33	0.06	0.72	4.3
42.5	4	0.36	0.23	0.8	1.3	10.5	21.5	0.07	0.12	0.80	14.0
						CF ₃ H, 25 об. % O ₂					
30	8	0.15	0.18	0.98	4.1	72.5	0	0.27	0.59	1.10	0.7
22.5	12	0.18	0.23	0.88	2.6	57.5	3	0.26	0.3	0.80	1.9
9.5	16	0.09	0.22	1.04	5.3	40	9	0.32	0.28	0.78	1.9
8.5	16.3	0.03	0.26	1.06	20.1	30	15	0.38	0.28	0.82	1.0
C ₄ F ₁₀ , 25 об. % O ₂						22.5	21	0.31	0.20	0.94	2.8
72.5	0	0.27	0.59	1.10	0.7	17.5	24	0.39	0.16	0.95	1.6
47.5	6	0.42	0.13	0.29	7.9	13	25.5	0.37	0.05	0.94	7.5
						C ₂ F ₅ H, 15 об. % O ₂					
32.5	12	0.07	0.35	0.90	8.3	55	0	0.27	0.51	0.99	1.0
25	18	0.12	0.14	0.80	4.6	45	3	0.3	0.22	0.55	9.2
15	22	0.16	0.20	0.87	4.7	35	6	0.27	0.13	0.88	6.6
13	22.5	0.18	0.17	0.60	4.6	27.5	9	0.31	0.14	0.83	5.2
AKM, 15 об. % O ₂						15	12	0.37	0.11	0.93	1.3
55	0	0.27	0.51	0.99	1.0	14	14	0.07	0.13	0.81	2.8
28.25	3	0.14	0.10	0.65	1.7	C ₂ F ₅ H, 20.6 об. % O ₂					
6	4	0.29	0.14	1.90	6.4	72.5	0	0.27	0.51	0.97	0.7
0	4.5	0.42	0.13	0.96	5.5	52.5	3	0.51	1.26	0.12	0.6
AKM, 20.6 об. % O ₂						45	6	0.53	0.97	0.47	0.9
72.5	0	0.27	0.51	0.97	0.7	40	9	0.54	0.58	0.38	0.8
35	3	0.49	0.47	0.88	3.3	32.5	12	0.5	0.30	0.39	3.5
15	6	0.37	0.15	1.46	3.5	25	18	0.36	0.07	0.95	1.7
7.5	8	0.09	0.35	2.59	8.2	17.5	24	0.24	0.37	-0.55	6.3
0	9	0.11	0.23	0.76	3.8	14	27	0.2	0.38	-0.41	2.7
AKM, 25 об. % O ₂						12	27.5	0.18	0.31	-0.46	3.0
72.5	0	0.27	0.59	1.10	0.7	C ₂ F ₅ H, 25 об. % O ₂					
45	3	0.3	0.18	0.77	2.3	72.5	0	0.27	0.59	1.10	0.7
37.5	6	0.28	0.09	1.20	3.5	63.75	3	0.28	0.29	0.55	2.7
22.5	9	0.03	0.1	1.08	4.8	51.25	6	0.34	0.36	0.57	1.2
7.5	12	0.02	0.11	0.53	7.2	38.75	12	0.43	0.26	0.56	3.3
0	14.5	0.02	0.09	0.93	3.2	35	15	0.51	0.20	0.66	3.5
CF ₃ H, 15 об. % O ₂						35	18	0.25	0.07	0.88	2.5
55	0	0.27	0.51	0.99	1.0	27.5	24	0.2	0.12	0.7	3.4
45	3	0.3	0.33	0.64	2.2	15	30	0.06	0.21	0.45	5.1
30	6	0.35	0.27	0.65	4.7	15	36	0.09	0.38	0.27	5.4
22.5	9	0.31	0.17	0.93	1.2	13.5	39	0.13	0.44	0.06	5.9
15	12	0.31	0.11	1.68	3.3	12	42	0.11	0.45	0.3	3.3
12	14	0.07	0.18	1.40	7.1						

Обозначения: c_1 и c_2 – концентрации водорода и флегматизатора, об. %; $\Delta P_{\max}$ – максимальное давление взрыва.

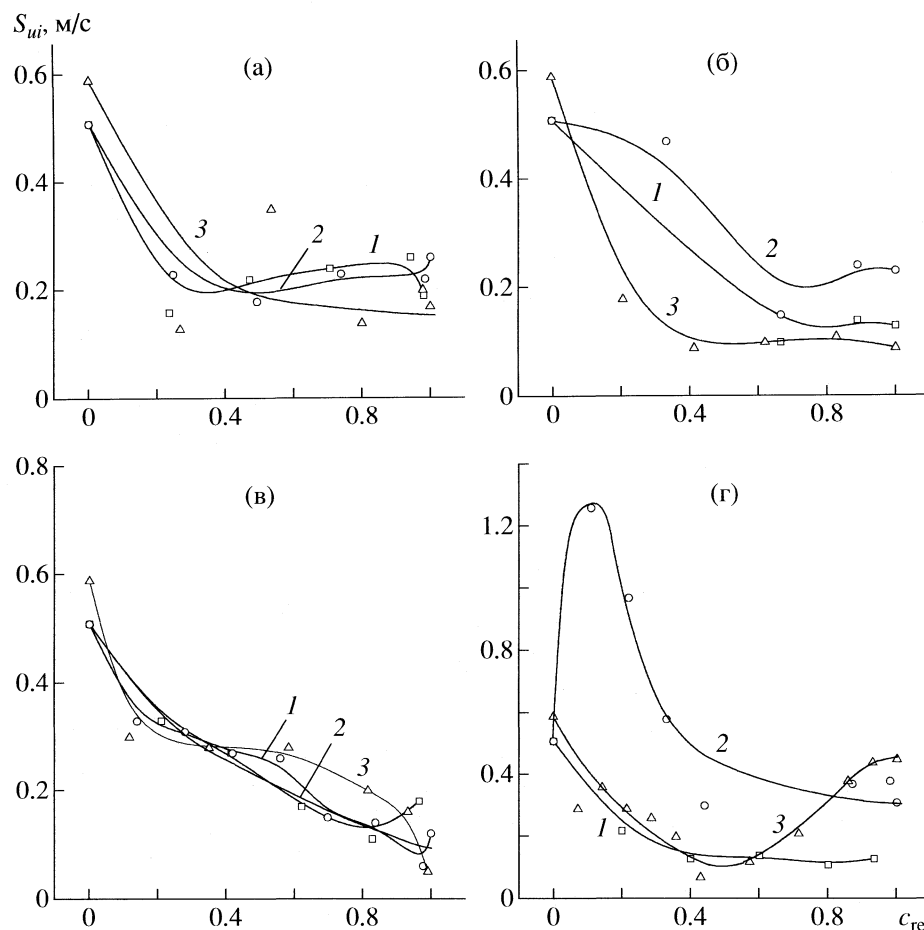


Рис. 2. Зависимости нормальной скорости распространения пламени $S_{нi}$ от относительной концентрации (c_{rel}) флегматизатора C_4F_{10} (а), ингибитора АКМ (б), CF_3H (в), C_2F_5H (г) при различном содержании кислорода в окислительной среде: 1 – 15, 2 – 20.6, 3 – 25 об. %.

которое, в зависимости от содержания кислорода в окислительной среде и концентрации флегматизатора, может быть как ингибирующим, так и промотирующим. Представляется необходимым более детальное изучение особенностей ингибирования газоплазменных пламен посредством пентафторэтана.

Данные рис. 2 позволяют оценить сравнительную эффективность различных ингибиторов. Видно, что при введении в смесь фторированных агентов зависимости $S_{нi}$ от c_{rel} для различных концентраций кислорода в окислительной среде достаточно близки друг к другу. При этом с добавкой небольших количеств ингибитора (до $c_{rel} \sim 0.2-0.3$) величина $S_{нi}$ быстро уменьшается и с дальнейшим увеличением c_{rel} изменяется сравнительно слабо. Исключение составляет C_2F_5H , для которого в случае горения в воздухе имеется ярко выраженный максимум.

В случае флегматизации горючих газовых смесей посредством АКМ качественный характер изменения $S_{нi}$ с c_{rel} приблизительно тот же. Отличия

от фторированных агентов состоят, во-первых, в значительно большем разбросе данных для различных концентраций кислорода и, во-вторых, в том, что “выполживание” кривых $S_{нi} - c_{rel}$ происходит при заметно более высоких величинах c_{rel} ($\approx 0.4-0.6$). Следует отметить, что положение о

Таблица 2. Концентрации ингибиторов в точке флегматизации для различных ингибиторов и содержаний кислорода (15, 20.6 и 25 об. %) в окислительной среде [19, 20]

Ингибитор	15	20.6	25
CF_3H	14.5	21.5	25.8
C_2F_5H	15.0	27.5	42.0
АКМ	4.5	9.0	14.5
C_4F_{10}	12.8	16.3	22.5

Примечание. Под концентрацией горючего ингибитора АКМ в точке флегматизации понимается его содержание в соответствующей верхнепределной смеси АКМ – окислительная среда.

приблизительном постоянстве нормальной скорости горения, отмеченное в [11, 12], выполняется далеко не всегда (рис. 2г, кривая 2).

Данные рис. 2 позволяют оценить эффективность различных ингибиторов по отношению к пламенам, распространяющимся в околопредельных газовых смесях вида $H_2 - (O_2 + N_2)$ – ингибитор, при различных концентрациях кислорода в окислительной среде. Видно, что при $[O_2] = 15$ об. % пентафторэтан C_2F_5H является агентом, в наибольшей степени снижающим нормальную скорость горения при добавлении в горючую смесь. В то же время при содержании кислорода в окислительной среде 20.6 об. % (горение в воздухе) картина существенно иная: нормальная скорость горения как функция концентрации ингибитора имеет ярко выраженный максимум при $c_{rel} \approx 0.2$. Таким образом, эффективность C_2F_5H как ингибитора горения самая низкая среди изученных флегматизаторов при горении в воздухе, что качественно совпадает с данными [23]. Следовательно, концентрация кислорода в окислительной среде – один из важнейших параметров, определяющих эффективность ингибитора. Ранее качественно аналогичная закономерность отмечена в работе [24], где было найдено, что 1,2-дибромтетрафторэтан $C_2F_4Br_2$ (один из сильнейших ингибиторов процессов горения в воздухе) способен образовывать горючие смеси с кислородом.

Представляет интерес сравнить полученные в настоящей работе значения нормальной скорости горения околопредельных смесей с представленными в публикациях [8, 9, 13–15]. В [8, 9] анализируется изменение нормальной скорости горения S_{ui} околопредельных смесей $H_2 - O_2 - N_2$ в зависимости от содержания азота при атмосферном давлении. Показано, что величина S_{ui} относительно слабо меняется с концентрацией N_2 и составляет 10–20 см/с. В работах [14, 15] измерены нормальные скорости горения околопредельных смесей метана, пропана, аммиака и водорода с воздухом. При атмосферном давлении они составили 7–10 см/с. В [13] представлены измеренные нормальные скорости горения околопредельных смесей горючее – воздух – флегматизатор при атмосферном давлении. В качестве горючих в экспериментах использовали пропан и пропилен, в качестве флегматизаторов – 1, 1, 2-трифтортрихлорэтан $C_2F_3Cl_3$ и 1,2-дибромтетрафторэтан $C_2F_4Br_2$. Найдено, что для нижнепредельных смесей $S_{ui} \sim 10$ см/с, а для верхнепредельных смесей ~ 25 см/с. Указанные значения нормальных скоростей горения богатых околопредельных смесей при наличии галогенсодержащих ингибиторов зачастую совпадают с приведенными в настоящей работе, хотя заметно превышают величины S_{ui} для околопредельных смесей, не содержащих галогенуглеводороды.

Особо стоит отметить высокую эффективность агента АКМ по отношению к горению обогащенных кислородом газовых смесей (рис. 2б). Видно, что значения S_{ui} для околопредельных смесей $H_2 - (O_2 + N_2)$ – АКМ при $[O_2] = 25$ об. % и $c_{rel} > 0.3$ составляют ~ 10 см/с, в то время как величины нормальной скорости горения при добавлении CF_3H и C_4F_{10} и $c_{rel} > 0.3$, как правило, превышают 20 см/с.

Таким образом, при введении в горючую смесь небольших добавок флегматизаторов величина S_{ui} падает от 0.5 до 0.2 м/с и при дальнейшем увеличении содержания ингибирующих агентов меняется слабо. Выявлено, что пентафторэтан является агентом, способным в зависимости от своего содержания и концентрации кислорода в окислительной среде проявлять как ингибирующие, так и промотирующие свойства. Нормальные скорости горения богатых околопредельных смесей приблизительно совпадают с полученными другими исследователями (для случаев, когда S_{ui} слабо меняется с концентрацией флегматизатора). В то же время эмпирическое правило приблизительного постоянства нормальной скорости горения околопредельных смесей справедливо далеко не всегда, что особенно для смесей без флегматизаторов и для пентафторэтана C_2F_5H .

Авторы выражают искреннюю благодарность В.В. Азатыну за участие в обсуждении результатов работы и полезные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Linteris G.T., Truett L. // Proc. HOTWC (Halon Options Technical Working Conference). Albuquerque, 1994. P. 217–228.
2. Mc Nesley K.L., Danie R.G., Moziok A.W. et al. // Halon Alternatives Technical Working Conference. Proc. HOTWC. Albuquerque, 1995. P. 541–552.
3. Fuss S.P., Dyl D.J., Williams B.A., Fleming J.W. // Ibid. 2000. P. 242–250.
4. Babushok V., Noto T., Burgess D.R. et al. // Ibid. 1996. P. 271–282.
5. Jajaweera T.M., Melius C.F., Pitz W.J. et al. // Combustion and Flame. 2005. V. 140. № 2. P. 103.
6. Заманищев В.В., Бунев В.А. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 4. С. 15.
7. Babushok V.I. // Proc. of the Second NRIFD Symposium – Science, Technology and Standards for Fire Suppression Systems. July 17–19, 2002, Mitaka, Tokyo, Japan, National Research Institute of Fire and Disaster, 2002.
8. Bregeon B., Gordon A.S., Williams F.A. // Combustion and Flame. 1987. V. 33. № 1. P. 33.
9. Mitani T., Williams F.A. // Ibid. 1980. V. 39. № 2. P. 169.
10. Азатын В.В., Шебеко Ю.Н., Копылов С.Н. и др. // Пожаровзрывобезопасность. 2000. Т. 9. № 2. С. 3.

11. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва М.: Наука, 1980. 478 с.
12. Зельдович Я.Б. Химическая физика и гидродинамика. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 374 с.
13. Шебеко Ю.Н., Цап В.Н., Корольченко А.Я. и др. // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 6. С. 27.
14. Кривулин В.Н., Кудрявцев Е.А., Баратов А.Н. и др. // Там же. 1981. Т. 17. № 1. С. 47.
15. Бадалян А.М., Бабкин В.С., Борисенко А.В. и др. // Там же. 1981. Т. 17. № 3. С. 38.
16. Мольков В.В., Бухаров В.Н., Бабкин В.С., Баратов А.Н. // Пожарная профилактика. М.: ВНИИПО, 1986. С. 37–48.
17. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
18. Ronney P.D. // Combustion and Flame. 1990. V. 82. № 1. P. 1.
19. Шебеко А.Ю., Навценя В.Ю. // Пожарная безопасность. 2006. № 4. С. 65.
20. Azatyan V.V., Shebeko Yu.N., Shebeko A.Yu. et al. // Proc. 6th Intern. Symp. on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions. Halifax, Dalhousie University, 2006. V. II. P. 418.
21. Шебеко Ю.Н., Корольченко А.Я., Цариченко С.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. № 1. С. 32.
22. Shebeko Yu.N., Tsarichenko S.G., Korolchenko A.Ya. et al. // Combustion and Flame. 1995. V. 102. № 4. P. 427.
23. Азатян В.В., Шебеко Ю.Н., Болодьян И.А. и др. // Пожарная безопасность. 2007. № 1. С. 21.
24. Шебеко Ю.Н., Ильин А.Б., Иванов А.В. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 4. С. 862.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК (543.544.25+519.242.5)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni_3Al В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

© 2009 г. Л. А. Аркатова, Л. Н. Курина, Л. В. Галактионова

Томский государственный университет

E-mail: larisa-arkatova@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2008 г.

Исследованы модифицированные ниобием и хромом каталитические системы на основе интерметаллида Ni_3Al в процессе углекислотного риформинга метана. Катализаторы получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Методом рентгенофазового анализа изучен фазовый состав полученных каталитических систем. Показано, что каталитическая активность образцов возрастает с уменьшением концентрации вводимой добавки и достигает максимального значения при введении 2 мас. % Nb и Cr. Методом растровой электронной микроскопии показано, что данная каталитическая система претерпевает существенные структурные изменения, влекущие за собой потерю каталитической активности во времени.

Использование природного газа, основным компонентом которого является метан, в качестве энергетического и химического сырья становится важным аспектом природопользования и народного хозяйства. Однако, несмотря на увеличение объемов газодобычи и изменение мирового баланса источников энергии в сторону природного газа за счет нефти и каменного угля, а также резкий всплеск интереса исследователей к проблемам химической переработки газа, доля последней пока остается на низком уровне, составляя <2.5% объема его годовой добычи, что связано, главным образом, со сложностью активации молекулы метана.

Основным промышленным процессом химической переработки природного газа является паровой риформинг метана в синтез-газ, представляющий смесь водорода и монооксида углерода и являющийся ценным химическим полупродуктом. К сожалению, последующее применение получаемого при паровой конверсии метана синтез-газа ограничено из-за большой доли водорода в нем, что благоприятно для синтеза аммиака, но мало подходит для получения жидких углеводородов по методу Фишера–Тропша и других ценных продуктов химической и нефтехимической промышленности, требуя дополнительного обогащения смеси монооксидом углерода.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают альтернативные, еще не реализованные в промышленности реакции превращения метана, позволяющие получать синтез-газ с меньшим отношением $n(H_2)/n(CO)$ и, таким образом, расширяющие возможности эффективного использования природного газа. Од-

ним из таких процессов является углекислотная конверсия метана, значение которой сильно возросло, в частности, в связи с повышением интереса к использованию диметилового эфира в качестве экологически чистого дизельного топлива и разработке новых методов его получения. Кроме того, получаемая эквимолярная смесь H_2 и CO является оптимальным сырьем для процесса гидроформилирования и лучше подходит для синтеза углеводородов, а сама реакция взаимодействия метана с диоксидом углерода часто рассматривается как способ переработки двух обуславливающих парниковый эффект газов и способствует созданию безотходных производств на ее основе.

Катализаторами реакции углекислотной конверсии метана могут служить системы, аналогичные используемым для ускорения реакции паровой конверсии, что обусловлено близостью механизмов их протекания. Наиболее активными катализаторами являются системы на основе никеля и благородных металлов. При этом Ni, по-видимому, является наиболее подходящим активным компонентом для промышленной реализации процесса, что связано с его высокой активностью и относительно низкой стоимостью. Главной проблемой для промышленной реализации данной реакции является большая вероятность образования кокса на поверхности катализатора в термодинамически благоприятных для этого условиях углекислотной конверсии метана, что способствует дезактивации контакта и закупорке реакторов.

Необходимость создания активных и стабильно работающих катализаторов реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ как перспективного направления переработки природного газа

способствует применению нетрадиционных методов их получения и поиску новых объектов исследования.

Известно, что если в состав катализатора входят несколько металлов, то, изменяя их соотношение, можно в широких пределах регулировать каталитические свойства [1, 2]. Кроме того, сочетание нескольких активных компонентов в катализаторе может способствовать увеличению его стабильности и повышению устойчивости к отравлению и закоксуыванию [2]. В литературе описано влияние различных промотирующих добавок на активность и стабильность каталитических систем в процессе углекислотной конверсии метана. Добавки благородных металлов сильно снижают углеотложение и увеличивают стабильность катализатора при высоких температурах.

В ранее проведенных нами исследованиях выявлено, что высокой активностью в процессе углекислотного риформинга метана обладает система на основе интерметаллида Ni_3Al , в незначительной степени подвергающаяся зауглероживанию [3]. Целью представленной работы явилось: разработка катализаторов на основе Ni_3Al , промотированных добавками Nb и Cr с применением методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а также физико-химические исследования полученных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезировали из смесей предварительно просушенных в вакууме при температуре 100°C в течение 4 ч порошков никеля, алюминия, ниобия, хрома. Смеси отвечающего интерметаллическим соединениям состава готовили методом сухого перемешивания.

Из приготовленных смесей порошков для получения оптимальной плотности, влияющей на протекание процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4], готовили заготовки цилиндрической формы путем двустороннего прессования. Пористость образцов, характеризующую плотность смеси, рассчитывали по формуле:

$$\eta = \{(d_k - d_n)/d_k\} \times 100\%,$$

где η – исходная пористость образца, %; d_k – плотность компактного материала, г/см^3 ; d_n – плотность прессованного образца, г/см^3 .

Плотность компактного материала определялась по формуле

$$d_k = d_A d_B (M_A d_B + M_B d_A) \times 100\%,$$

где индексы А и В обозначают исходные компоненты; M_A и M_B – весовое содержание компонентов в составе, %; d_A и d_B – плотность соответствующих компонентов, г/см^3 ; а плотность спрессованных образцов – по формуле $d_n = m/V$, где m – масса образца, г; V – объем образца, см^3 .

Рассчитанная в данной работе пористость составляла 37%, что лежит в области оптимальной пористости для базового компонента Ni_3Al , диапазон которой 20–40%. СВС прессованных образцов проводили в бомбе постоянного давления объемом 3 л. Горение осуществляли в атмосфере аргона, давление которого составляло 0.1 МПа. К торцевой части прессованной заготовки подвели тепловой импульс с помощью вольфрамовой спирали, воспламеняя заготовку. При этом в поверхностном слое возбуждается химическая реакция, которая самопроизвольно распространяется в виде волны горения, бегущей вдоль оси заготовки, оставляя за собой остывающий продукт. Полученный в виде штабика образец затем дробили и просеивали. Для каталитических исследований отбирали фракцию с размером частиц в пределах 1000–600 мкм для каждой из полученных систем.

Фазовый состав образцов до и после каталитических испытаний определяли методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Дрон-2 с излучением $\text{CoK}\alpha$; значение $\lambda = 1.789010 \text{ \AA}$. Полученные данные сопоставляли с табличными значениями по картотеке ASTM [5].

Каталитическая активность в процессе углекислотной конверсии метана исследована на проточно-каталитической установке с кварцевым реактором с внутренним диаметром 5 мм. Аналитический блок состоял из хроматографа “Хромос ГХ 1000.1”. В схеме анализа использованы металлические спиральные насадочные колонки с “Carbosieve” для определения CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , H_2O , N_2 , H_2 , CO и CaA для определения H_2 , CO , CH_4 . Условия хроматографирования: скорость газа-носителя гелия 30 мл/мин, скорость потока смеси 100 мл/мин, время анализа – 23 мин при программированном нагреве от 40 до 225°C . Расчет концентраций газообразных продуктов реакции проводили по методу абсолютной градуировки с помощью программного обеспечения хроматографа “Хромос ГХ 1000.1”.

Исследование морфологических особенностей модифицированной системы Ni_3Al проводили с помощью растрового электронного микроскопа Philips 515 SEM с энергией первичного электронного пучка 30 кВ.

Влияние температуры на степень превращения исходных веществ и выходы целевых продуктов на катализаторе Ni_3Al , промотированном Nb и Cr

$t, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %		Выход, мас. %		Конверсия, %		Выход, мас. %	
	CO_2	CH_4	CO	H_2	CO_2	CH_4	CO	H_2
2% Nb					2% Cr			
600	2	0	1	0	2	3	0	0
700	3	2	2	4	6	6	0	0
800	18	12	9	8	34	17	8	12
850	23	19	9	8	47	34	17	21
900	34	25	14	13	68	52	28	32
950	45	36	21	18	89	80	40	41
5% Nb					5% Cr			
600	2	0	0	0	2	1	0	0
700	6	4	0	2	4	2	0	0
800	11	9	7	3	9	11	4	4
850	15	14	12	6	17	25	11	11
900	40	35	18	16	45	39	21	17
950	42	37	18	16	61	54	30	21
10% Nb					10% Cr			
600	0	3	0	0	4	0	0	0
700	2	6	2	1	4	4	0	0
800	35	28	18	15	9	6	2	1
850	36	27	17	15	14	9	4	5
900	43	35	17	18	27	25	14	12
950	42	28	18	16	45	34	19	18

Примечание. Условия: $t = 600\text{--}950^\circ\text{C}$, $V(\text{CO}_2 + \text{CH}_4) = 100$ мл/мин, $\tau = 0.6$ с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице показаны результаты изучения Ni_3Al образцов катализаторов с различной концентрацией вводимой промотирующей добавки Nb при использовании исходной газовой смеси $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ в молярном соотношении 1:1. Как видно, образцы Ni_3Al , промотированные Nb, продемонстрировали относительно низкую каталитическую активность. Максимальное значение конверсии метана достигает 37% для катализатора с добавкой 5% Nb и конверсии CO_2 , равной 45% при 2% Nb. Образцы имеют очень близкие значения выходов как CO , так и H_2 . Для всех образцов конверсии CH_4 и CO_2 плавно возрастают во всем интервале температур от 600 до 950°C . Максимальное значение конверсий достигается при 950°C . Выходы CO и H_2 имеют аналогичную зависимость. На катализаторе с 5% Nb макси-

мальные значения выходов наблюдаются уже при температуре 900°C и не изменяются при ее повышении.

Более высокую каталитическую активность среди исследованных образцов на основе интерметаллида Ni_3Al проявила система, промотированная Cr. В таблице представлена температурная зависимость конверсий и выходов, полученных в процессе углекислотной конверсии метана на катализаторе Ni_3Al , промотированном Cr. Видно, что наибольшей конверсией при температуре 950°C обладает $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\%$ Cr, для него же характерно наибольшие значения выходов CO и H_2 .

При 850°C выходы CO и H_2 на катализаторе $\text{Ni}_3\text{Al} + 5\%$ Cr имеют соотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$, при более высокой температуре выход CO резко возрастает, в то время как для H_2 эта величина меняется незначительно. Для остальных катали-

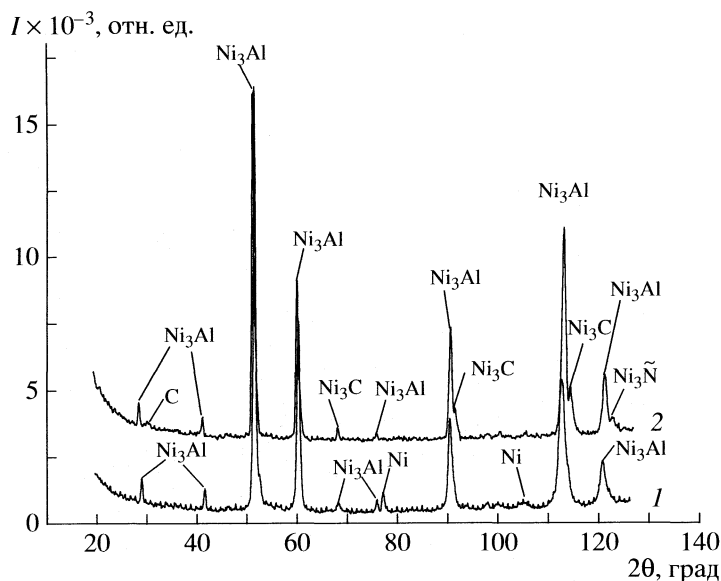


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\% \text{Nb}$; 1 – исходный, 2 – образец после катализа.

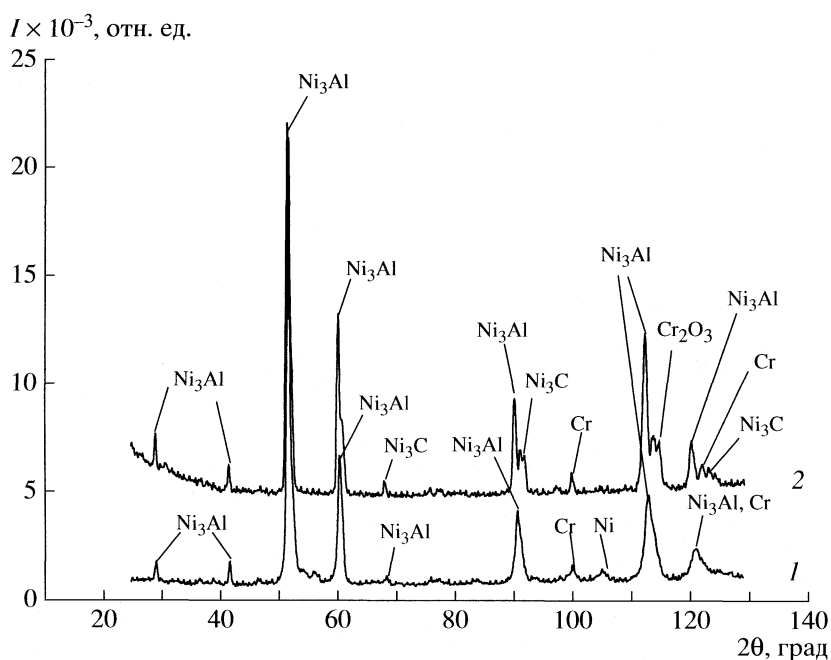


Рис. 2. Рентгенограмма образца $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\% \text{Cr}$; 1 – исходный, 2 – образец после катализа.

затов, содержащих 2 и 10% Cr, отношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ достигается только при высокой температуре (950°C).

Исходя из данных рентгенофазового анализа образцов катализаторов, промотированных 2% Nb (рис. 1) основной фазой является Ni_3Al . В исходном состоянии можно также наблюдать незначительное количество Ni , а после катализа фаза Ni исчезает, появляются фазы Ni_3C и C . Возможно, в связи с образованием фазы углерода в

системе наблюдается падение каталитической активности со временем.

При увеличении содержания промотирующей добавки до 5% Nb фазовый состав практически не меняется – основной фазой является Ni_3Al , также обнаруживается незначительное количество Ni . Единственным различием является наличие на рентгенограмме фазы металлического Nb. После каталитических испытаний в процессе углекислотной конверсии метана (УКМ) фаза Ni исчеза-

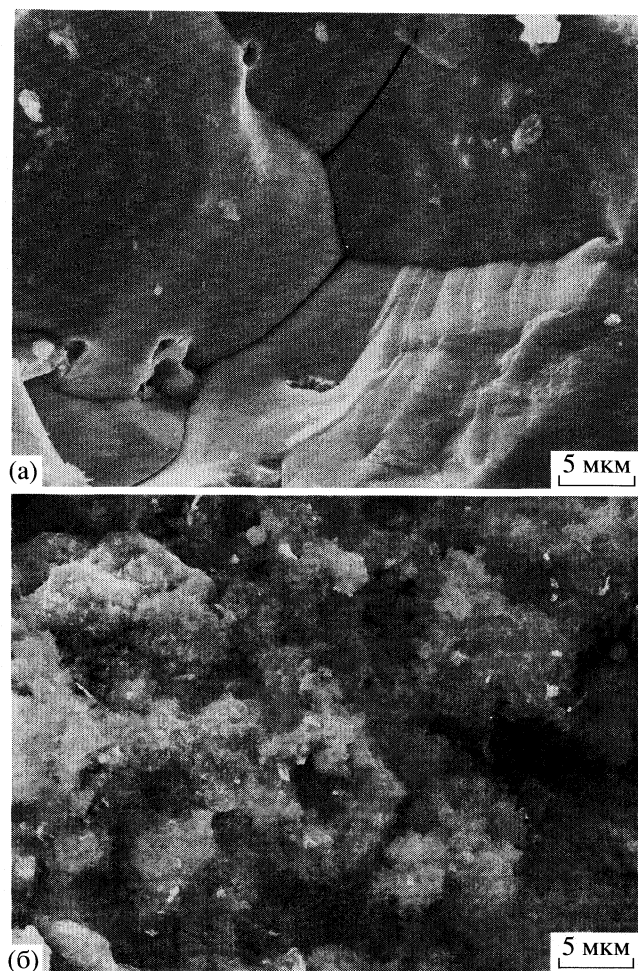


Рис. 3. Морфологические особенности каталитической системы $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\% \text{Nb}$ до (а) и после (б) каталитических испытаний в процессе углекислотной конверсии метана (условия процесса: $t = 600\text{--}950^\circ\text{C}$, $V(\text{CO}_2 + \text{CH}_4) = 100$ мл/мин, $\tau = 0.6$ с).

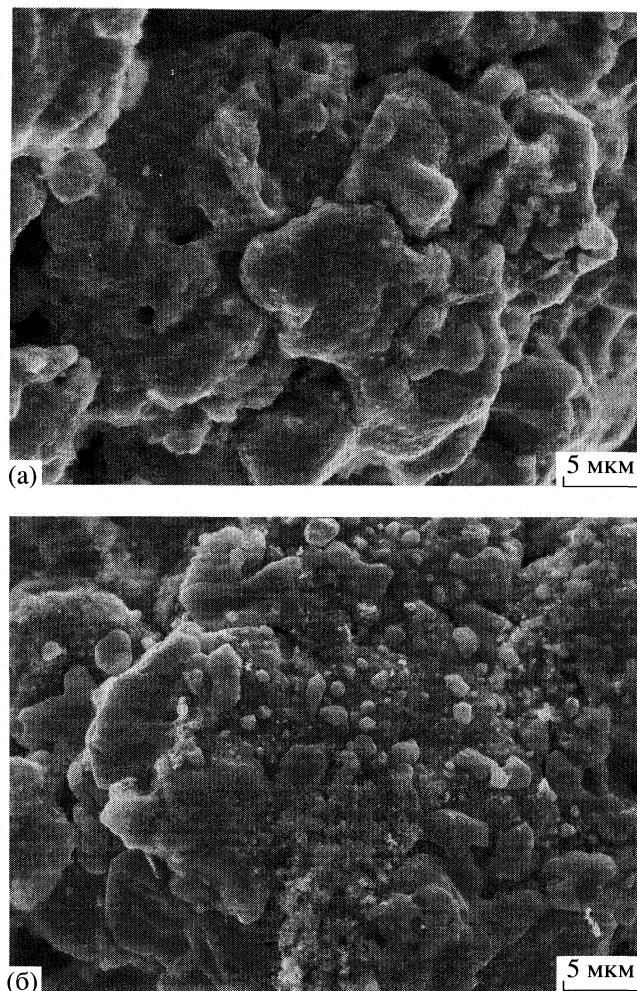


Рис. 4. Микрофотографии катализатора $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\% \text{Cr}$ до (а) и после (б) каталитических испытаний в процессе углекислотной конверсии метана. Условия см. рис. 3.

ет, появляются фазы Ni_3C и C . При дальнейшем повышении содержания Nb до 10% происходит лишь увеличение относительной интенсивности пиков, характеризующих фазу Nb. После катализа увеличивается относительное содержание фазы Ni_3C .

Из рентгенограммы образца, промотированного 2% Cr (рис. 2) видно, что основной фазой образца является Ni_3Al . В исходном состоянии можно также наблюдать фазу Cr и незначительное количество Ni, а после катализа фаза Ni исчезает, и появляются фазы Ni_3C и Cr_2O_3 . Последовательное увеличение количества вводимого промотора до 5 и 10% приводит к увеличению относительной интенсивности пиков Cr, а после катализа на образце с 10% Cr наряду с зафиксированным ранее карбидом Ni_3C дополнительно образуется фаза Cr_3C_2 . В результате катализа происходит карбидизация образцов, однако, в сравнении с система-

ми $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{Nb}$ в данном случае не наблюдается образования чистого углерода, который, в свою очередь, дезактивирует катализатор.

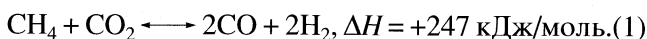
Интересные результаты получены методом растровой электронной микроскопии. На рис. 3а продемонстрирована структура исходного катализатора $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\% \text{Nb}$. Видно, что поверхность представляет типичный скол сплава, относительно гладкий с незначительными шероховатостями, имеющий протяженные расщелины со средней шириной 0.1–0.5 мкм, практически не имеет пор. Отдельные фрагменты образуют слабо выраженные “ступеньки” высотой 0.5–2 мкм и протяженностью 1–3 мкм каждая. Жесткая окислительно-восстановительная среда, в которой протекает углекислотный риформинг метана, существенным образом изменяет структуру данного катализатора (рис. 3б). Практически вся поверхность покрыта большим количеством волокон толщиной 0.1–

0.2 мкм, протяженность которых установить трудно вследствие их спутанности и образования целых агломератов. В отдельных местах просматриваются глобулы со средним диаметром 0.5–1 мкм. Столь кардинальные изменения морфологии, а также данные РФА, подтверждающие наличие фазы графита, могут служить доказательством углеродной эрозии данных катализаторов вследствие образования продуктов уплотнения на их поверхности, что, может привести к потере их каталитической активности.

Совершенно иная морфологическая структура наблюдается для катализатора, промотированного хромом (рис. 4). Свежеприготовленный образец имеет более развитую поверхность по сравнению с Ni_3Al , модифицированным ниобием. Наблюдается незначительное количество пор со средним диаметром 1–4 мкм, а также выступы неправильной и сферической формы размером 2–5 мкм. При детальном изучении можно обнаружить значительное количество вкраплений миндалевидной формы размером в среднем 200–500 нм. При проведении процесса углекислотной конверсии метана поверхность преобразуется следующим образом: некоторая часть (~20–30%) остается без явно выраженных изменений, однако, очевидным представляется образование новых фаз в виде мелких кристаллитов (0.1–0.3 мкм), а также структур, близких к глобулярным (1–4 мкм). Кроме того, поверхность покрыта достаточно крупными и гладкими новообразованиями неправильной формы с размерами 5–15 мкм.

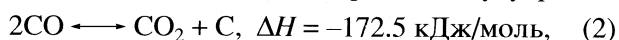
В соответствии с методом рентгеновской дифракции, а также в соответствии с [6] можно предположить, что мелким разрозненным кристаллитам соответствует Cr_2O_3 , а наиболее плотным, массивным – Ni_3C . Таким образом, в данном случае дезактивация возможна вследствие блокировки активной поверхности катализатора преимущественно фазой карбида.

Из проведенных каталитических испытаний, учитывая возможность протекания побочных термодинамически возможных реакций, следует, что низкие выходы целевых продуктов на катализаторе Ni_3Al , промотированном Nb, могут быть связаны с образованием побочных продуктов. На катализаторе, промотированном 10 мас. % Nb рост конверсий CH_4 и CO_2 и выходов CO и H_2 в интервале температур до 800°C идет в соответствии с реакцией углекислотной конверсии метана:

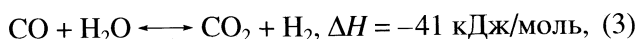


После 800°C наблюдаются небольшие падения и незначительный рост конверсий и выходов соответственно. Падение выходов CO и H_2 может происходить вследствие прохождения реакций:

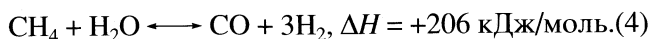
диспропорционирования (реакция Будуара):



реакции паровой конверсии CO



или реакции



Согласно диаграмме состояния системы Nb–C [6], карбиды ниобия образуются при температуре выше 1000°C. Система характеризуется наличием твердого раствора на основе Nb, двух стабильных промежуточных фаз Nb_2C и NbC , также указывается возможность существования метастабильной фазы Nb_3C_2 . Система характеризуется температурной зависимостью растворимости C и Nb.

Однако, учитывая данные рентгенофазового анализа катализаторов, промотированных ниобием, можно утверждать, что после проведения каталитических испытаний на его поверхности все же образуется фаза карбида, а также углерод в форме графита. Таким образом, низкая активность образцов, содержащих Nb, может быть причиной сильного отравления поверхности продуктами углеотложения, о чем свидетельствует рефлекс в области $2\theta = 31^\circ$ на рентгенограмме (рис. 1).

Высокую каталитическую активность показала система, промотированная Cr.

Рост конверсий исходных компонентов на катализаторе, промотированном Cr во всем интервале температур идет вследствие основной реакции. После 900°C наблюдается незначительное падение выходов CO и H_2 . Падение выходов может происходить вследствие прохождения реакций: диспропорционирования CO (2), реакции паровой конверсии CO (3) или реакции (4).

Согласно диаграмме состояния Cr–C [6], карбиды хрома образуются при температуре выше 1500°C, но в процессе углекислотной конверсии метана с учетом наличия катализатора эта температура может быть существенно снижена. Данные РФА катализаторов, обработанных метан-углекислотной смесью, подтверждают наличие на поверхности катализаторов фаз Ni_3C и Cr_2O_3 .

Из проведенных исследований следует, что из серии синтезированных интерметаллидов на основе Ni_3Al , промотированных Nb и Cr, максимальную каталитическую активность проявила система $Ni_3Al + 2\% \text{ Cr}$. С увеличением концентрации вводимой добавки каталитическая активность во всех исследованных системах понижается. Согласно РФА, падение каталитической активности образцов, промотированных Cr, обуславливается окислением фазы Cr до Cr_2O_3 , а промотированных Nb, – дезактивацией катализатора вследствие образования продуктов углеотложения. Для повышения

каталитической активности интерметаллида Ni_3Al , промотирование ниобием нецелесообразно.

Авторы выражают глубокую благодарность Ю.С. Найбороденко, Н. Г. Касацкому, Н.Н. Голобокову за помощь в синтезе катализаторов и съемку РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липидус А.Л., Цапкина М.В., Крылова А.Ю. и др. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 635.
2. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 340 с.
3. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1403.
4. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: ТГУ, 1989. 210 с.
5. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. М.: Химия, 1987. 264 с.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 2 томах / Под ред. Н.П. Лякишева, М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 991 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.3+536.421.4+548.51

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ НУКЛЕАЦИИ КЛАСТЕРОВ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА NaCl

© 2009 г. Ю. Г. Бушуев*, С. В. Давлетбаева**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: bushuev@isuct.ru

Поступила в редакцию 10.10.2007 г.

Рассмотрены способы описания структуры метастабильных жидкостей. Предложен критерий для классификации частиц в переохлажденном расплаве NaCl, основанный на использовании метода Q_6 и структурных особенностей кристалла соли. Критерий применен для анализа конфигураций кластеров, рассчитанных методом молекулярной динамики. Интерпретация результатов проведена с помощью классической теории нуклеации и вероятностного подхода. Показано, что в метастабильной жидкости можно выделить зародыши кристаллической фазы докритических размеров, эволюция размеров зародышей происходит по сложному механизму, когда наряду с реакциями присоединения и отсоединения мономеров, заметную роль играют коллективные структурные флуктуации.

Задачам, связанным с изучением структуры жидкостей и с установлением закономерностей структурных преобразований, вызванных изменением внешних параметров или состава растворов, всегда уделялось пристальное внимание. Чем отличается метастабильное состояние жидкости от стабильного? Существуют ли фрагменты кристаллических структур в жидкости? Через какие стадии и переходные структуры происходит процесс кристаллообразования? Можно ли его описать в рамках единой теоретической модели? Ответы на подобные вопросы можно получить только благодаря использованию методов компьютерного моделирования, поскольку возможности натурального экспериментального исследования процессов структурных преобразований существенно ограничены вследствие малого размера зародышей новой фазы и малой степенью отличия переходных структур.

Особый интерес представляет исследование кинетики нуклеации в процессах кристаллизации жидкостей, когда имеются четко выраженные начальное и конечное состояния и набор переходных структур. Классическая теория [1] использует постулат о превалировании одного канала реакции присоединения частиц к зародышу или отсоединения частиц от него. Было предположено существование сложных механизмов флуктуационного образования зародышей кристаллической фазы [2, 3]. Моделирование процесса нуклеации методом молекулярной динамики (МД) позволяет проследить за всеми этапами образования и эволюции зародышей. Однако постановка компьютерного эксперимента сопряжена с решением нескольких нетривиальных методических

проблем, что препятствует широкому распространению использования компьютерных методов для решения задач нуклеации. В настоящей работе приведен способ решения задачи моделирования и структурно-кинетического описания переходного периода нуклеации в метастабильных жидкостях на примере переохлажденного расплава кластеров соли NaCl.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Интерпретация результатов компьютерного моделирования метастабильных жидкостей, процесса нуклеации, невозможна без выбора адекватного критерия отнесения частиц к жидкой или кристаллической фазе. Проблема структурной идентификации частиц хорошо известна. Она тесно связана с задачей определения “скрытых” структур жидкости [4]. В настоящее время существует несколько методов описания надмолекулярной структуры жидкости, элементы которой, по определению, состоят из совокупностей частиц, объединенных по заданным правилам.

Широкое распространение получили методы структурного анализа, основанные на разбиении пространства исследуемой системы на многогранники Вороного (МВ) и симплексы Делоне (СД) [5–7] с последующим определением их топологических и геометрических характеристик. При построении многогранника учитывается пространственное положение большой группы частиц. Напротив, каждый симплекс является тетраэдром, геометрические характеристики которого определяются ко-

ординатами четырех частиц. Если в случае МВ структурный анализ затруднен вследствие сложности структурных элементов, то в случае СД он затруднен вследствие их примитивности. Используя эти объекты, сложно описать надмолекулярную структуру жидкости на уровне элементов, состоящих из 3–10 частиц.

Метод [8], основанный на определении топологических свойств сеток “связей”, соединяющих ближайшие друг другу частицы, покрывает всю область размеров элементов надмолекулярной структуры, но он дает меньшую степень однозначности результатов, поскольку вводится дополнительный критерий “связи”. Метод более подходит для исследования надмолекулярной диффузно-усредненной D -структуры жидкостей, чем для выявления в системе локальных участков со свойствами кристаллической фазы в мгновенной I -структуре.

Высокой степенью универсальности обладает метод Q_m [9–12], основанный на определении частиц, находящихся в “когерентном” состоянии. Рассчитываются два параметра: параметр локального порядка позволяет определить принадлежность отдельных частиц к твердой и жидкой фазе вещества, а параметр глобального порядка характеризует степень “кристалличности” исследуемой системы. Так, для $m = 6$ различные кристаллические структуры имеют значения параметра глобального порядка, значительно отличающиеся от значений, характерных для жидкой фазы. Согласно методу Q_6 для каждой частицы i рассчитывают 13-мерные векторы

$$q_{6m}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{6m}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (1)$$

где $N_b(i)$ – число ближайших соседей частицы i , $\mathbf{r}_{ij}$ – нормированный вектор, соединяющий частицы i и j ; Y_{6m} – сферические гармоники. Скалярное произведение векторов

$$\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j) = \sum_{m=-6}^6 \tilde{q}_{6m}(i) \tilde{q}_{6m}^*(j) \quad (2)$$

является инвариантом, параметром локального порядка. Координаты нормированных векторов определяют по формуле

$$\tilde{q}_{6m}(i) = q_{6m}(i) / \left[\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(i)|^2 \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Процесс идентификации состояния частиц состоит из двух стадий. Частицы, для которых параметр превышает некое пороговое значение (p), относят к типу “solidlike”. Ближайшие друг другу частицы этого типа соединяют линиями “связей”. Частицу относят к типу “bulklike” (терминология

Бартелла [12]), если она связана с l частицами. На тестовых примерах было показано [10], что для системы частиц с потенциалом Леннард-Джонса при $p = 0.5$ и $l = 7$ в 97% случаев критерий дает правильную идентификацию структурного состояния частиц.

Выбор метода компьютерного моделирования и метода анализа структуры в значительной степени определяется поставленными целями исследования. Для решения задач, связанных с нахождением размера, формы, энергетических характеристик зародышей новой фазы, достаточно промоделировать несколько событий нуклеации. Однако для описания кинетики процессов нуклеации необходимо набирать большую статистику событий, количество которых исчисляется тысячами. Для решения этой задачи моделируют процессы кристаллизации кластеров, состоящих из сотен частиц. Укажем на особенности использования методов описания структуры метастабильных жидкостей.

Совершенным кристаллам соответствуют МВ с определенными наборами топологических характеристик. Однако дефекты кристаллической структуры приводят к изменению индексов многогранников. Можно ввести дополнительные критерии, считая, что частица принадлежит кристаллу, даже если топологический индекс МВ отличается от индексов, характерных для идеального кристалла. Очевидно, что не все дефекты можно учесть таким способом, поскольку не ясно, какие конфигурации следует относить к дефектным. Метод МВ очень плохо работает для частиц, находящихся вблизи границы раздела фаз. Ситуация значительно усугубляется при моделировании кластеров, когда отношение числа частиц вблизи границ к числу частиц в объеме фазы достигает больших значений. Для находящихся вблизи поверхности кластера частиц построить МВ невозможно по определению.

Авторы [13] использовали метод МВ для анализа структуры расплава NaCl. Частицы у поверхности кластера считали принадлежащими к кристаллу, если они имели в своем окружении частицы кристаллической фазы. В результате такой трактовки размер критического зародыша оказался в несколько раз больше оценки по данным работы [11], где был применен метод Q_4 . Использование метода МВ в работе [14] не позволило выделить эмбрионы кристаллической фазы в молекулярных конфигурациях рубидия, что привело к появлению ошибочных исходных допущений в работе [3], посвященной развитию и обоснованию теории, альтернативной классической теории нуклеации. При применении метода МВ необходимо учитывать, что согласно правилу Оствальда процесс кристаллизации идет через образование метастабильных кристаллических фаз. Структура

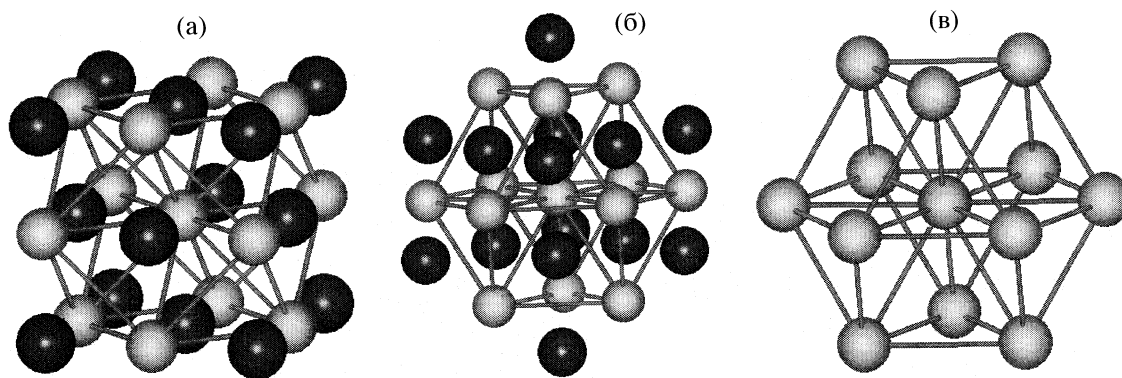


Рис. 1. Фрагмент кристалла NaCl (а), фрагмент после поворота относительно центрального атома (б) и последующего удаления одноименных ионов (в). Разноименные ионы обозначены шарами разного цвета. Ближайшие друг к другу одноименные ионы соединены линиями.

зародышей может не соответствовать известной структуре равновесного состояния вещества при заданных внешних параметрах состояния. Следовательно, частицы необходимо классифицировать в соответствии с индексами МВ нескольких кристаллических фаз. С этой точки зрения, расплав NaCl по сравнению с расплавами металлов является простой системой для исследования, так как существует лишь один тип кристаллической структуры данного вещества.

В отличие от метода МВ при использовании метода Q_m не существует препятствий для расчета параметра локального порядка для частиц, находящихся у поверхности кластера. Однако определение состояния частиц вблизи раздела фаз затруднено. На величину параметра локального порядка частицы существенное влияние оказывает соотношение числа соседей в жидкой и кристаллической фазах. Например, в случае кристалла NaCl, находящегося в расплаве, наименьшая доля ближайших ионов, относящихся к кристаллической фазе, наблюдается для частиц, находящихся на ребрах и в вершинах кубической кристаллической решетки соли.

Установление формы зародышей важно для проверки существующих теорий нуклеации. В зависимости от того, насколько резко выражена граница раздела фаз, существует или отсутствует переходный слой между фазами, кинетика нуклеации и кристаллообразования может описываться разными уравнениями. В условиях сильного переохлаждения расплава, когда размер критического зародыша измеряется десятками частиц, некорректная классификация даже небольшого числа частиц может повлиять на конечный результат анализа. Используя метод Q_6 , мы изменили критерий, позволяющий отнести частицы к кристаллической фазе на основании закономерностей расположения малых групп частиц в кристалле данного вещества.

При исследовании расплава NaCl мы выделяли две подсистемы, состоящие отдельно из анионов или катионов. В каждой из подсистем отбирали те ионы, для которых скалярное произведение векторов превышало 0.6 ($p = 0.6$) при предельном расстоянии для ближайших соседей в 0.45 нм. Эти ионы относили к типу “solidlike”. Одинаково заряженные ионы этого типа считали относящимися к типу “bulklike”, если в системе связей, соединяющих ионы типа “solidlike”, можно было выделить тетраэдры и полуоктаэдры. На рис. 1а представлен фрагмент идеального кристалла, состоящий из 27 ионов. Для более наглядной иллюстрации мы развернули его относительно центрального иона и удалили ионы противоположного знака (рис. 1в). Центральный ион окружают 12 одноименных ионов. Все расстояния между ближайшими частицами равны и относятся к кристаллической фазе по построению. В трехмерной сетке из линий, соединяющих ближайшие ионы, можно выделить тетраэдры и полуоктаэдры (рис. 1в). Тетраэдр тождествен СД, а полуоктаэдр можно представить как специфическое сочетание симплексов.

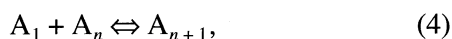
Эффективность работы предложенного критерия проверялась путем анализа тестовых конфигураций. В приведенном на рис. 1в фрагменте кристалла последовательно случайным образом удалялись ионы. Проводилась идентификация типа частиц в оставшемся фрагменте. Приведенные выше параметры критерия выбирались из условия правильной классификации частиц в максимальном числе случаев. Следует отметить, что для объектов столь малого размера использование методов МВ и Q_6 с пороговыми значениями критерия $p = 0.5$, $l = 7$ [10] не приносит желаемого результата, поскольку многогранник можно построить только для центральной частицы, и только эта частица имеет более шести связей с соседними частицами.

Для классификации состояний частиц в расплаве NaCl авторы [11] использовали локальный параметр, основанный на определении скалярного произведения векторов q_4 , не разделяя систему ионов на две подсистемы. Моделирование проводили в ячейке, взятой с периодическими граничными условиями, при значительно меньшей степени переохлаждения. В этом случае отсутствовали границы раздела конденсированных фаз с газовой фазой, а размер критического зародыша составлял 120 и 150 ионов при 800 и 850 К соответственно. Показано, что в данных условиях при отсутствии необходимости определения малых зародышей, критерий работает достаточно хорошо.

В рамках общей схемы Q_6 нам удалось создать критерий, позволяющий находить эмбрионы (докритические зародыши) размером в четыре иона. Оценки размера критического зародыша при 740, 690 и 640 К, сделанные по уравнениям классической теории нуклеации из данных работы [11], близки к рассчитанным при моделировании кластеров [15], что свидетельствует о взаимной согласованности результатов, полученных разными вариантами метода Q_m для различных условий моделирования.

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО РЕЖИМА НУКЛЕАЦИИ

Классическая теория [1] основана на предположении о пошаговом присоединении мономеров к зародышу новой фазы или отсоединении мономера от зародыша. Схематически процесс можно отобразить в виде соотношения:



где A_n – зародыш новой фазы, состоящий из n частиц. Основное уравнение теории нуклеации, описывающее временную эволюцию системы, имеет вид:

$$df_n/dt = \beta_{n-1}f_{n-1} - (\alpha_n + \beta_n)f_n + \alpha_{n+1}f_{n+1}. \quad (5)$$

Здесь f_n – число n -меров в единице объема, β_n – скорость присоединения мономеров к зародышу размера n , а α_n – скорость отсоединения мономеров. Систему уравнений (5) принято решать со следующими граничными и стартовыми условиями:

$$\begin{aligned} f_k(t) &= \text{const}, \quad f_{m+1}(t) = 0, \\ f_n(0) &= 0, \quad k < n \leq m, \end{aligned} \quad (6)$$

где k полагают равным единице, а m устремляют к бесконечности. Кинетику фазового перехода принято описывать функцией потока $J(n, t)$ – скоростью образования зародышей размера n в момент времени t в единице объема V

$$J(n, t) = \beta_n f_n(t) - \alpha_{n+1} f_{n+1}(t). \quad (7)$$

При выполнении условий (6) и $t \rightarrow \infty$ поток достигает постоянной величины J_s и не зависит от n . Уравнения (5)–(7) решают численно или аналитически при заданных параметрах и внешних условиях. Так, асимптотическое решение для приведенного потока ϕ сверхкритических зародышей, полученное в [16, 17], имеет вид:

$$\begin{aligned} \phi(n, t) &= J(n, t)/J_s = \\ &= \exp \left[-\exp \left(-\frac{\pi}{\sqrt{6}} \frac{t/t_0 - 1}{(M_r - 1)^{1/2}} - \gamma \right) \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где γ – константа Эйлера, t_0 – задержка во времени (time lag), M_r – приведенный момент.

Приведенный поток можно рассчитать по данным компьютерного моделирования процесса нуклеации, определив долю кластеров $F(n, t)$, перешедших нуклеацию к моменту времени t . Взаимосвязь двух характеристик устанавливается по формуле [15]:

$$F(n, t) = 1 - \exp \left[-J_s V_c \int_0^t \phi(n, t') dt' \right], \quad (9)$$

где V_c – объем кластера. Аппроксимировав расчетные данные для каждого значения n зависимостями (8), (9), по методу наименьших квадратов можно определить три свободных параметра J_s , t_0 и M_r . Зависимость этих параметров от размера зародыша n и внешних условий позволяет оценить степень адекватности теоретических построений.

МЕТОДИКА КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование кластеров переохлажденных расплавов NaCl проводили методом МД в изотермическом ансамбле по разработанной нами программе [15]. Межчастичные взаимодействия описывали потенциалом Тоси–Фуми [11, 18]. Заданные значения температуры поддерживали с помощью термостата Нозе–Хувера ($\tau_T = 0.1$ пс). Шаг интегрирования уравнений движения составлял 5 фс. На первом этапе был создан кластер из 500 молекул NaCl и разогрет до температуры, превышающей температуру плавления ($T_{пл} = 1064$ К для потенциала Тоси–Фуми). Далее температура кластера была снижена до 900 К. После выхода на равновесный участок были отобраны 4000 статистически независимых конфигураций, которые в дальнейшем использовались в качестве стартовых для моделирования процессов нуклеации.

В процессе приготовления стартовых конфигураций кластеров не наблюдалось испарения частиц. Структурный анализ равновесного участка не показал наличия зародышей кристаллической

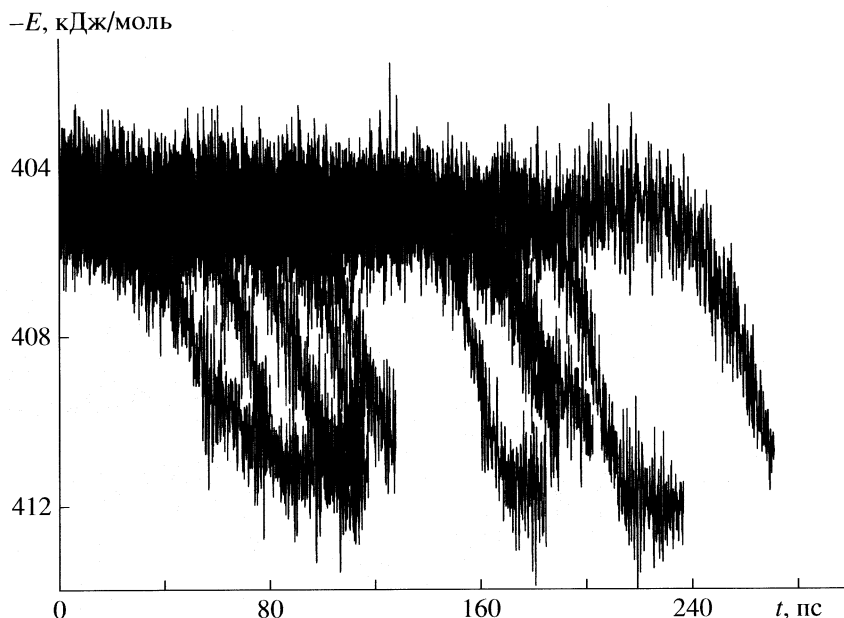


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии переохлажденных кластеров от времени при 740 К. График получен наложением 10 кривых. Начало фазового перехода в каждом кластере соответствует участку с резким понижением энергии кластера.

фазы при 900 К. Процессы испарения и нуклеации характеризуются временами (100 пс) значительно превышающими время моделирования. Особое внимание уделялось предотвращению коллективных движений, проявляющихся во вращении или движении кластера как целого. Метод моделирования кластеров, использованный ранее [19], допускал коллективные движения, что искажало результаты компьютерных экспериментов.

После одномоментного снижения температуры до желаемых значений (740, 690 и 640 К) начинался второй этап моделирования, на протяжении которого наблюдалась нуклеация в 4000 кластерах. Для каждого значения температуры проводили независимые моделирования. Процесс сохранения конфигураций останавливали, когда 60–70% частиц в кластере принадлежало кристаллической фазе. Полученные данные анализировали с помощью разработанных нами программ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены кинетические зависимости потенциальной энергии нескольких кластеров при 740 К. Они характеризуются относительно длительными участками, соответствующими периодам существования кластеров в состоянии метастабильной переохлажденной жидкости. Далее следуют участки, отвечающие быстрым фазовым переходам. Даже на малой выборке видно, что существует широкое распределение времен нуклеации кластеров.

Ранее [20] было обращено внимание на то, что при определенных условиях аналитические зависимости приведенного потока от времени $\phi(n, t)$ можно отождествить с функциями распределения вероятностей. Так, уравнение (8) совпадает с известным распределением Гамбела [21]. В [1] предложено использовать логарифмически нормальное распределение для аппроксимации численных решений системы уравнений (5) с заданными параметрами [22]. При $n > n^*$, где n^* – размер критического зародыша, удалось оценить свободные параметры логарифмически нормального распределения вероятностей, выраженные в виде временной задержки нуклеации t_0 и приведенного момента M_r . Таким образом, классическая теория нуклеации не противоречит вероятностной трактовке событий. Кинетику нуклеации можно описать уравнениями с параметрами, имеющими физический смысл и допускающими вероятностную интерпретацию.

Типичный вид кривых $F(n, t)$, рассчитанных по данным компьютерного эксперимента, представлен на рис. 3. Эти монотонно возрастающие от нуля до единицы кривые формально можно отождествить с функциями распределения вероятностей событий нуклеации в системе, состоящей из конечного набора кластеров, поскольку каждая кривая удовлетворяет математическим требованиям, предъявляемым к интегральным функциям распределения вероятностей. Следовательно, и данные компьютерного эксперимента указывают на возможность применения методов теории вероятности при интерпретации результатов.

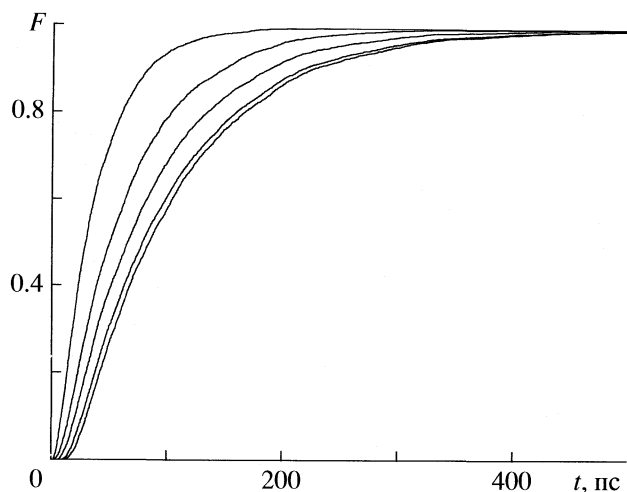


Рис. 3. Доля нуклеированных кластеров к моменту времени t при 740 К. Отдельные кривые соответствуют разным значениям n (слева направо $n = 20, 30, 40, 60, 80$).

Вероятностный способ описания нуклеации имеет существенное преимущество над классическим (4). Здесь не детализируется механизм образования зародышей, нуклеация рассматривается как случайный процесс, полностью характеризующийся функциями распределения вероятностей. При определенных условиях ($n > n^*$) эти функции совпадают с асимптотическими аналитическими решениями классической системы уравнений (5). Высокая точность описания данных МД-эксперимента функциями (8), (9) еще не означает, что принятый за основу в классической теории механизм образования зародышей (4) является единственно возможным, особенно на ранних стадиях нуклеации. Метод МД предоставляет возможность детального анализа нуклеации в отдельно взятых кластерах. При этом визуализация процесса в виде последовательности изображений кластера дает важную информацию о зарождении и росте зародышей.

Мы визуально проанализировали сотни процессов нуклеации и оценили размер критического зародыша при 740 К. Он состоит из 35–45 ионов. Этот результат хорошо соответствует оценке, приведенной в [15] на основании исследования зависимостей свободных параметров приведенных потоков (J_s, t_0, M_r) от размеров зародыша n . Как выше указывалось, эти значения близки к полученным экстраполяцией по температуре данных Френкеля [11]. Следует отметить, что оценка n^* по формуле Зельдовича дает примерно вдвое меньшие значения [15].

Согласно принятому нами критерию, мельчайший эмбрион состоит из четырех ионов одинакового заряда. Система связей зародыша из пяти частиц может быть представлена в виде двух сопряженных по грани тетраэдров или в виде полукктаэдра.

Дальнейший пошаговый механизм роста возможен, если связи присоединяющейся частицы образуют указанные геометрические объекты с системой связей зародыша. Визуальный анализ последовательности молекулярных конфигураций указал на наличие флуктуационного механизма образования зародышей на ранней стадии нуклеации. В объеме кластера возникают короткоживущие эмбрионы, состоящие преимущественно из ионов одного знака. Эмбрионы “мерцают” — быстро увеличиваются и уменьшаются в размерах. По мере их роста мерцание становится менее заметным, и процесс в большей степени соответствует классическим представлениям (4). Зародыши субкритических размеров ($n \sim n^*$) существуют на относительно протяженных временных интервалах, что согласуется с результатами расчетов [11], показывающих слабую зависимость разности химических потенциалов фаз от размера зародыша в субкритической области размеров. Напротив, в сверхкритической области ($n \sim 1.5 n^*$) наблюдается быстрый необратимый рост зародыша.

На рис. 4 представлены мгновенные конфигурации частиц, принадлежащих кристаллической фазе. Они показывают эволюцию эмбрионов, приведших к образованию моно- или поликристаллов. В условиях сильного переохлаждения вероятность одновременного существования в объеме малого кластера двух и более зародышей отлична от нуля. В результате наряду с монокристаллами в кластерах вырастают и поликристаллы. Монокристалл имеет выраженную кубическую форму. В отличие от большого критического зародыша, представленного на рисунке в работе [11], ребра и вершины кубической структуры на рис. 4 имеют значительно меньше дефектов, что является следствием более точной классификации состояния частиц.

Интересен механизм роста нанокристаллов. На рис. 4а показано, что на грани кристалла существуют участки с последовательно заполняемыми слоями. Рост кристалла идет как вдоль граней, так и вдоль оси (1,1,1). Правильное положение первоначально занимают ионы одного заряда. Коллективным электрическим полем и коллективными движениями они оказывают локальное стабилизирующее действие на систему ионов с противоположным зарядом. Полинуклеация осложняет характер структурных преобразований (рис. 4б). В сверхкритической области размеров зародыша процесс нуклеации завершается, и кинетика роста кристаллической фазы в кластере описывается уравнением Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова с поправками на конечный размер системы [12, 23].

Проведенные нами моделирования кристаллизации расплава соли NaCl однозначно указывают на появление и исчезновение эмбрионов новой фазы в метастабильной жидкости, на возникнове-

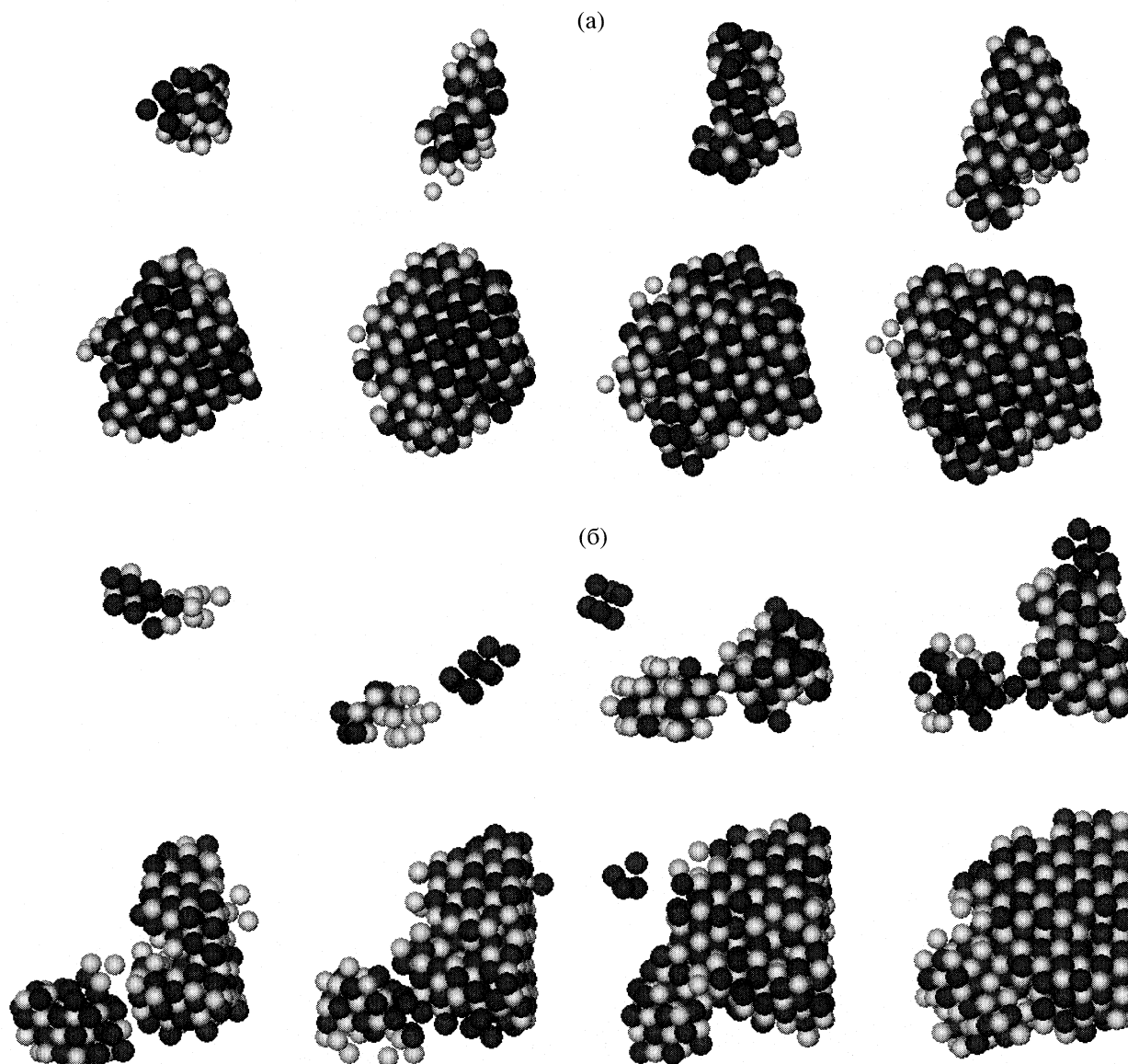


Рис. 4. Фотографии конфигураций ионов, относящихся к кристаллической фазе, сделанные последовательно через 5 пс после начала фазового перехода (слева направо и сверху вниз); а – в кластере растет монокристалл, б – другой кластер, в котором одновременно растут два кристалла. В каждом кластере по 1000 ионов. Ионы, относящиеся к жидкой фазе, не изображены.

ние зародышей критических, а затем и сверхкритических размеров. В рамках развиваемого вероятностного подхода удастся описать кинетику нуклеации, не конкретизируя ее механизм. Полученные данные свидетельствуют в пользу существования сложного механизма нуклеации, когда наряду с пошаговым изменением размера зародыша на одну частицу, существуют флуктуационные каналы реакции, приводящие к одномоментному значительному изменению размера зародыша.

Авторы благодарят проф. Л. Бартелла за предоставленную возможность постановки компьютерных экспериментов в лаборатории Универ-

ситета Мичигана (США) и за обсуждение их результатов. Особая благодарность выражается доктору Д. Ву за полезные обсуждения как полученных результатов, так и проблем теории нуклеации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu D. // Solid State Physics / Ed by H. Ehrenreich, F. Spaepen. N.Y.: Acad. Press, 1997. V. 50. P. 38.
2. Filobelo L.F., Galkin O., Vekilov P.G. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 014904.
3. Мартынов Г.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 1736.

4. *Stillinger F.H., Weber T.A.* // Phys. Rev. 1982. V. A25. P. 978.
5. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: Наука, 2000.
6. *Аникеев А.В., Медведев Н.Н.* // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. С. 273.
7. *Ким А.В., Медведев Н.Н.* // Там же. 2006. Т. 47. С. S144.
8. *Бушув Ю.Г., Дубинкина Т.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1628.
9. *van Duijneveldt J.S., Frenkel D.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 4655.
10. *ten Wolde P.R., Frenkel D.* // Ibid. 1996. V. 104. P. 9932.
11. *Valeriani C., Sanz E., Frenkel D.* // Ibid. 2005. V. 122. P. 194501.
12. *Chushak Y., Bartell L.S.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 9328.
13. *Koishi T., Yasuoka K., Ebisuzaki T.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 11298.
14. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 2207.
15. *Bushuev Yu.G., Bartell L.S.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 1712.
16. *Shneidman V.A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 8141.
17. *Shneidman V. A.* // Ibid. 2003. V. 119. P. 12487.
18. *Tosi M. P.; Fumi, F. G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 45.
19. *Bartell L. S., Turner G.W.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 19742.
20. *Miloshev N.* // Atmos. Res. 1992. V. 28. P. 173.
21. *Gumbel E.J.* Statistics of Extremes. N.Y.: Columbia University Press. 1958.
22. *Kelton K.F., Greer A.L., Thompson C.V.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 6261.
23. *Levine L.E., Narayan K.L., Kelton K. F.* // J. Mater. Res. 1998. V. 12. P. 124.

INVESTIGATING THE HOMOGENEITY OF NYLON-6 AND POLYVINYL ALCOHOL BLEND

© 2009 Mohsan Nawaz* and Musa Kaleem Baloch**

*Department of Chemistry, Hazara University, Mansehra, NWFP, Pakistan

**Department of Chemistry, Gomal University, Dera Ismail Khan, NWFP, Pakistan

E. mail: mohsannawaz@hotmail.com

Received January 4, 2008

Abstract – Viscosity measurements were used for measuring the rheological behavior of the nylon-6 and polyvinyl alcohol (PVA) blends in solution and hence their compatibility. The change of different viscosities of various blend compositions showed straight line, curvilinear, and S-shape. The effect of concentration of one polymer over the other is also explained. This behavior is explained on the basis of the miscibility of the polymers in various blend compositions.

INTRODUCTION

To meet the challenges of the day, we have to develop new materials. However, it is not an easy task as for every application a specific polymer with specific structure, molecular mass and its distribution is needed. Therefore, the scientists working in this field have come up with an alternate technology known as blending of polymers [1–4]. The successful development of multicomponent polymer systems generally requires careful control of polymer-polymer interactions since this is important for achieving useful mechanical properties, optically clear mixtures (miscibility), coupling of impact modifiers to a brittle matrix, compatibilization of immiscible polymers, etc [5]. However, to achieve this goal a number of questions needed to be replied prior to adaptation of this important technology. Though a countless number of scientists are working over these issues but still these are required to be addressed properly. For example, one uses association or quasi-chemical models [6] and considered to be most suited for polymer mixtures where strong specific interactions, like hydrogen bonding, are involved.

The other described mean field approach [7–13], which is appropriate when the interactions are not too specific. When only weak disperse forces are at play, the unlike interactions are given by the geometric mean of the interactions between the two like pairs. On the other hand it has been observed that complete miscibility of the system leads to a definite increase in the tensile strength and this increase is very much sensitive to the ratio of both the polymers [14–17]. To properly understand such types of observations that what actually happens when materials interact on the molecular level cannot be answered by experiments alone and needs a theoretical background about such phenomenon [18–21].

Polymers blend is a physical mixture of structurally different polymers that interact through secondary forces

with no covalent bonding [1]. The importance of blending has increased recently because it has become a useful approach for the preparation of materials with desirable properties which may be absent in the component polymers. Satisfactory mechanical performance is the most important criteria in determining the utility of the polyblend. These mechanical properties are dependent on the degree of compatibility of the polyblend. The high degree of compatibility is referred to as high interaction between the polymeric phases of the polyblend.

Compatibility studies on different polymer blends have been reported by Bohn [2]. The investigation of polymer compatibility was examined theoretically and practically [3]. The determination of heat of mixing, glass transition temperature, morphology, scanning electron microscopy (SEM), and the dynamic mechanical response are some methods established in the literature [3] for studying polymer blends. A common practice to produce a polymer blend is made by dissolving polymers in common solvent to form a homogeneous solution and the degree of homogeneity depend upon the interactions of the polymers [4]. Therefore, it is very important to find a simple yet reliable method to characterize the polymer-polymer interaction behavior and figure out the compatibility among the polymer blended. Viscosity is reported as a single tool for studying polymer mixtures in solutions [5–10]. The aim of this work is to study by means of viscosity the homogeneity of mixing of nylon-6 with various compositions of polyvinyl alcohol (PVA).

EXPERIMENTAL

Sample preparation. The nylon-6 and PVA samples used in this study were purchased from E. Merck Germany. 5 & 6M Sulphuric acid is a good solvent for these polymers, which is also purchased from E. Merck

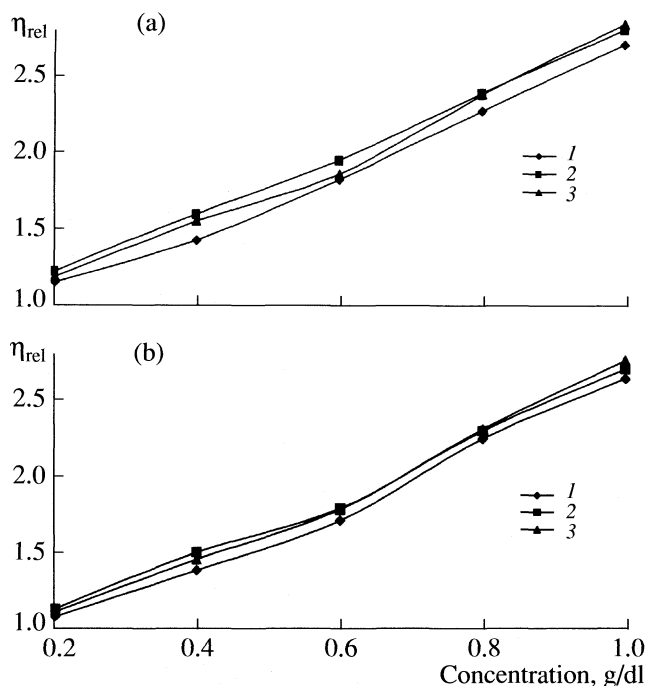


Fig. 1. Plot showing relative viscosity of nylon-6 (1), PVA (2) and nylon-6/PVA (3) in 5 M (a), 6 M (b) sulphuric.

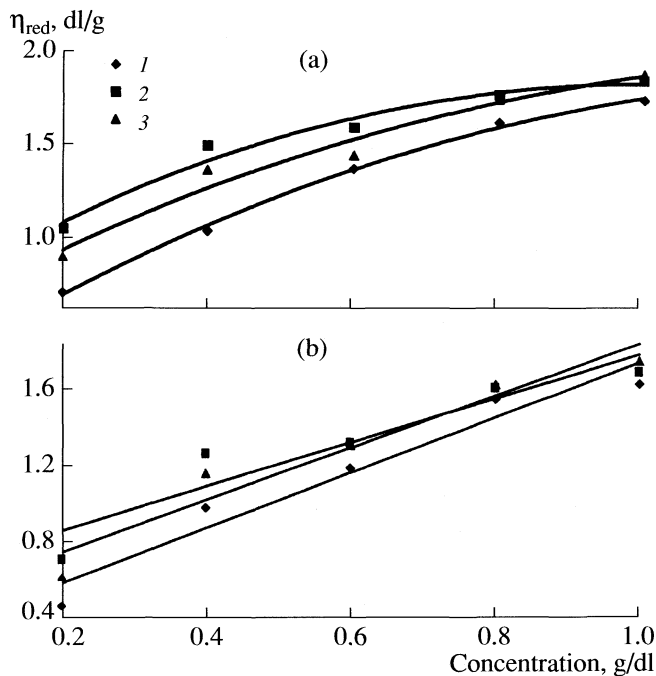


Fig. 2. Plot showing reduced viscosity of nylon-6 (1), PVA (2) and nylon-6/PVA (3) in 5 M (a) and 6 M (b) sulphuric acid.

ck, Germany. First of all the stock solutions of both the polymers were prepared and then the other solutions were prepared through dilution method. The blend solutions were prepared by mixing the solutions of two polymers in various ratios, which will give us the different polyblend compositions.

Viscosity measurements. Viscosity of the pure solvents and that of the solutions was determined, using Ostwald's type capillary viscometers. The viscometers used were calibrated over the required temperature range and kinetic energy corrections were made when ever applicable. Measurements were made in a thermostat, manufactured by F.G Bode & Co, laboratory equipment Hamburg, Germany, the temperature of which could be maintained to ± 0.01 K of the required one. The viscosity was measured at the temperatures from 20 to 60°C.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to study the blending properties, polymer mixtures were investigated in 5 & 6M sulphuric acid as solvent through viscosity method. Viscometric method is used to determine the compatibility of the system and the effect of concentration of one polymer over the other. The viscometric method is employed because it is simple and quick method. The viscosity method derives its verstality from the following facts.

(a) Thorough mixing in molecular dimensions is possible only in polymer solutions. Besides, solvation

in a mutual solvent screens out extremely incompatible polymer mixtures.

(b) Results are not affected by the crystallinity or the morphological states of polyblend.

(c) Phase inversions, if present, can be detected in polyblends from viscosity composition plots [10, 11].

(d) No sophisticated equipment is necessary.

(e) the compatibility assessed by this method in fact relates to the compatibility of polyblends in highly viscous or solid forms inferred by [12] differetial scanning calorimetry (DSC), differential mechanical respond (DMR), SEM, etc. In view of its attractiveness, the viscosity method has been applied to characterize nylon-6/PVA polyblends over the entire composition range.

The relative viscosity of nylon-6, PVA and mixture of nylon-6 & PVA (having equal concentration) in 5 & 6M H_2SO_4 solutions as function of concentration at 20°C is plotted in Fig. 1. The plots are found to be linear over the whole concentration range. This linearity of the plots is due to the typical effect of the concentration of polymer solution and according to the literature. The values of relative viscosity in Fig. 1a lie between those of nylon-6 and PVA up to the concentration range of 0.82 g/dl, but above this concentration the value for the mixture increase faster than those of the pure component. No cross over is observed in the viscosity-concentration plot of the nylon-6/PVA blend. This fact, combined with the linear nature of the plot, indicates that nylon-6 and PVA are potentially compatible up to the solution concentration 0.82 g/dl. In Fig. 1b for 6M sulphuric acid as sol-

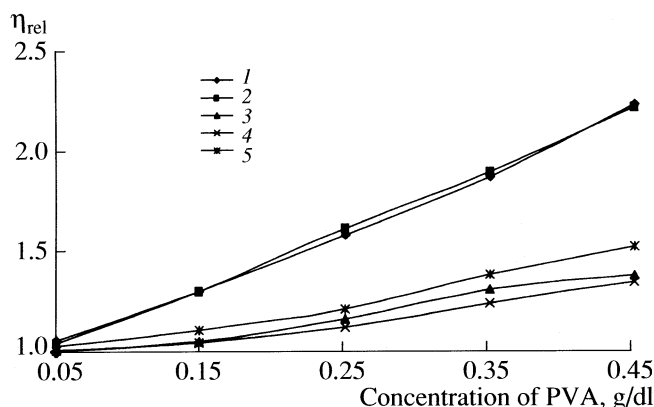


Fig. 3. Relative viscosity of PVA in solutions of nylon-6 having different concentrations: 1 – 0.1, 2 – 0.3, 3 – 0.5, 4 – 0.7, 5 – 0.9%.

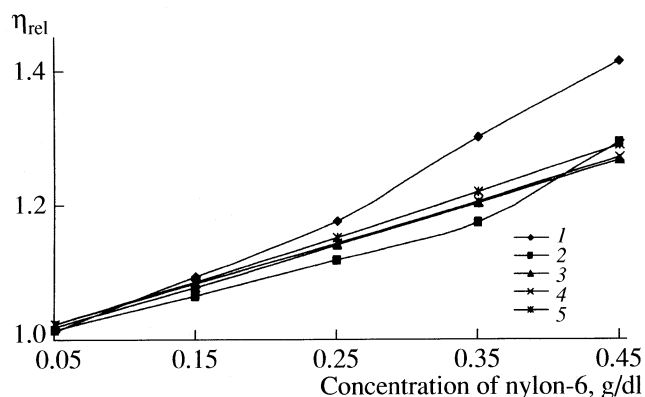


Fig. 4. Relative viscosity of nylon-6 in solutions of PVA having different concentrations: 1 – 0.1, 2 – 0.3, 3 – 0.5, 4 – 0.7, 5 – 0.9%.

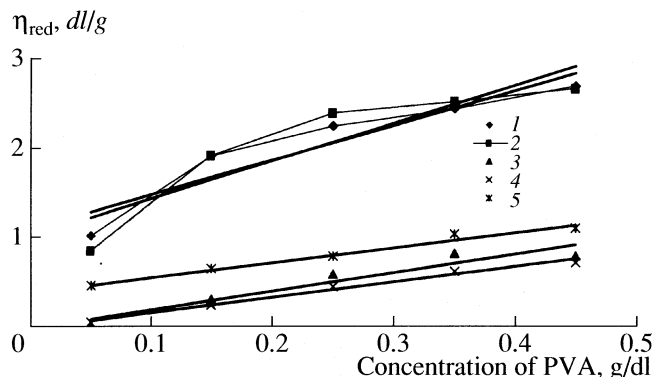


Fig. 5. Reduced viscosity of PVA in solutions of nylon-6 having different concentrations; 1–5 see Fig. 3.

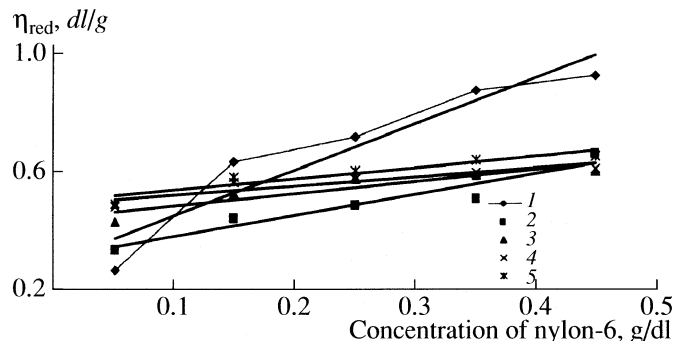


Fig. 6. Reduced viscosity of nylon-6 in solutions of PVA having different concentrations; 1–5 see Fig. 4.

vent the relative viscosity of the mixture starts increasing earlier as compared to the Fig. 1a which means that the separation starts little earlier and the mixture is compatible only up to the concentration 0.62 g/dl and beyond this concentration the incompatibility sets in and the polymer solutions are phase separated from one another.

Figure 2 show the plot of reduced viscosity nylon-6, PVA and mixture of nylon-6 & PVA (having equal concentration) in 5 & 6M H_2SO_4 solution as function of concentration at 20°C. The trend is almost same as that for the plots of relative viscosity in Fig. 1.

The intrinsic viscosities and Huggins constant obtained from above Fig. 2 for different concentrations of sulphuric acid are given in table. The table shows that the intrinsic viscosity decreases with the increase in concentration of sulphuric acid. It means that the solvent quality is deteriorated with the increase in concentration of sulphuric acid and the polymer-solvent interactions gets decreased which results in the decrease in intrinsic viscosity. The polymer coils contract and the intrinsic viscosity decreases. According to the table the

Huggins constant increases with the concentration of sulphuric acid. This is because, the interactions between the chains of the polymer get stronger than those of the polymer-solvent interactions and the phenomenon of association sets in.

Figures 3–6 shows the plots of relative and reduced viscosities of nylon-6/PVA as a function of varying concentration of one polymer keeping the concentration of the other fixed as 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9 g/dl. The solvent used in this case is 5M H_2SO_4 . The plots of

Intrinsic viscosities and K_H of nylon-6 (N-6), PVA & mixture of nylon-6/PVA in 5 & 6M sulphuric acid as solvent at 20°C

[H_2SO_4], M	[η], dl/g			K_H		
	N-6	PVA	N-6/PVA	N-6	PVA	N-6/PVA
5	0.50	0.99	0.76	5.19	0.94	2.03
6	0.29	0.63	0.48	16.96	2.87	6.11

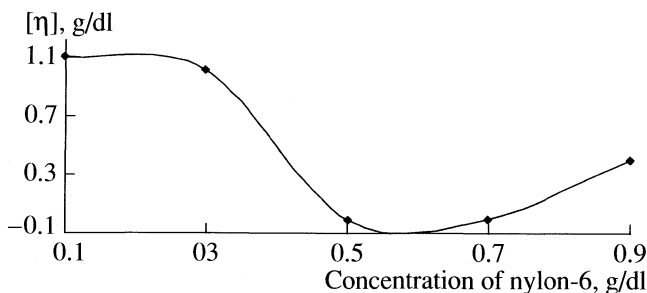


Fig. 7. Intrinsic viscosity of PVA as a function of concentration of nylon-6 at 20°C.

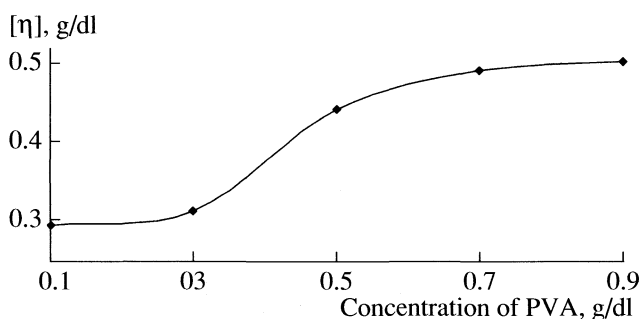


Fig. 8. Intrinsic viscosity of nylon-6 as a function of concentration of PVA at 20°C.

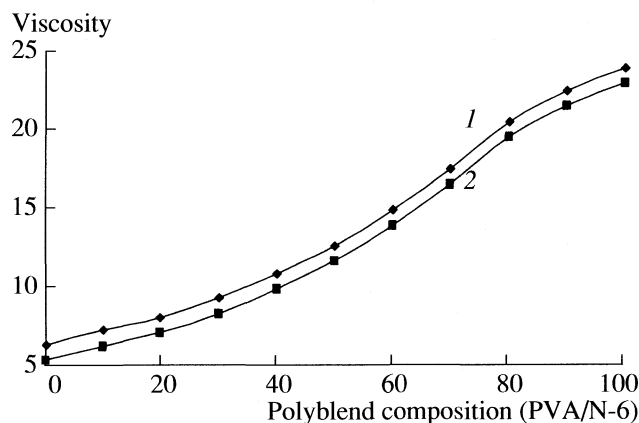


Fig. 9. Relative (1) and specific (2) viscosities of blends of nylon-6/PVA in 5 M sulphuric acid at 20°C. Concentration of solutions mixed 4 g/dl.

relative viscosity are strictly linear over the whole concentration range investigated, but the behavior of reduced viscosity is noticeable here. According to Fig. 5, at low fixed concentration of the nylon-6 the reduced viscosity-concentration plot show crossover at the particular concentration of PVA i.e. 0.15, 0.25 and 0.35 g/dl. But at the high concentration of nylon-6 (fixed as 0.7 & 0.9 g/dl) the reduced viscosity-concentration plots are strictly linear over the whole concentration range of PVA investigated. This may be explained as, at low concentration, contacts between the molecules (like or

unlike) are avoided whereas at high concentration, the macromolecular coils overlap and their individuality disappears. Additive laws are then valid for viscosity behavior at high concentration also, as found in the present case.

On the other hand, if the polymers are strongly incompatible, coils of dissimilar molecules refuse to overlap and therefore shrink in size leading to a reduction in their hydrodynamic volumes. This mechanism successfully explains the sudden viscosity reduction [13] in blends of incompatible polymers observed at high concentrations (in the semi-dilute regime). In the Fig. 6 the behavior of reduced viscosity is little bit different. It shows a crossover at the fixed concentration of PVA (0.1 g/dl) at nylon-6 concentration of 0.15 g/dl. All the other plots are strictly linear over the whole concentration range and the similar explanation may be given in order to explain the compatibility of the blend.

In the Fig. 7 the intrinsic viscosities of PVA obtained from Fig. 5 are plotted as a function of concentration of nylon-6 at 20°C. The Fig. 7 shows the decrease in intrinsic viscosity with the concentration of nylon-6 up to 0.7 g/dl and then increases. Experimental dependence of intrinsic viscosity of PVA $[\eta_A]_B$ on the concentration of nylon-6 (c_B) have mostly a decreasing trend [14–19]. This behavior was assigned to the decrease in dimensions of molecules A in the presence of molecules B. It was assumed that information on the interaction A–B can be directly obtained from this dependence. The intrinsic viscosity in this case depends upon the interaction parameter K_{AB} . It is quite obvious that the variation of $[\eta_A]_B$ with c_B cannot be simply related to the dimensional changes of molecules A. The term K_{AB} is connected with the interaction of unlike polymer molecules in the field of shear forces, and it is similar to the Huggins constants K_A and K_B .

In general, the Huggins constant originates from a superposition of several types of interactions, the hydrodynamic and thermodynamic interactions being the most important. The thermodynamic contribution includes the intramolecular excluded-volume effect, resulting in an expansion of the coil, and the intermolecular excluded-volume effect, which results in a concentration dependent contraction of the coil [20, 21]. Both thermodynamic contributions vanish at the theta-temperature (i.e the expansion factor is equal to unity and the dimensions are independent of concentration), but the hydrodynamic term is always present. We may conclude that it is not the dependence of $[\eta_A]_B$ on c_B , but only the term K_{AB} which provides some information on the interaction of chemically dissimilar polymers.

In the Fig. 8 the intrinsic viscosity of nylon-6 obtained from Fig. 6 are plotted as a function of concentration of PVA at 20°C. In this case the increase in intrinsic viscosity is observed, which may once again be explained in terms of the contribution as is explained in case of the Fig. 7.

Figure 9 indicates the plots of relative and specific viscosity as a function of polyblend composition keeping the concentration of the polymer solutions fixed at 4 g/dl. Now at this high concentration the plot of relative viscosity deviate from linearity according to the degree of compatibility of polyblends. Plots for compatible systems are linear whereas for incompatible systems plots are of S-type, indicating two-phase formation with reversal of phase at intermediate compositions. This curve clearly indicates that on both ends of the curve the polymers show certain incompatibility while in the center i.e. from 40 to 70% the polymers are completely compatible and the curve can be approximated as a straight line between PVA/N-6 compositions between 40/60 and 70/30.

The methods discussed up to now allow an assessment of compatibility from viscosity data on polymers and their blends but they differ in scope and are complementary. Both the methods are simple and take almost the same time for preparing samples and collecting data. In one method the concentration of one polymer is fixed and that of the other is changed while in the second method the concentration of the polymer is fixed but the blend composition is varied.

REFERENCES

1. M. Shen, and H.A.I. Kawai, E.J. Chem. **24**, 1 (1978).
2. L. Bohn, Rubber Chem. Technol. **41**, 495 (1971).
3. S. Krause, *Polymer-Polymer Compatibility in Polymer Blends*: D.R. Paul and Seymour Newman, eds. (Academic Press, New York, 1978), v. 1.
4. Z. Sun, and C.H. Wang, J. Chem. Phys. **112**, 6844 (2000).
5. S. Krasue, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. **7** (2), 251 (1972).
6. R. Prasad, Z.V. Pasanovic, R.K. Gupta, F. Cser and S.N. Bhattacharya, Polym. Eng. Sci. **44** (7), 1220 (2004).
7. J.W. Cho, and D.R. Paul, Polymer, **42** (3), 1083. (2001).
8. L. Incarnato, P. Scarfato, L. Scatteia, and D. Acierno, Polymer **45**, 3487 (2004).
9. H. Schnecko, and R. Caspary, Kaut. Gummi. Kunst. **25**, 309 (1972).
10. V.N. Kuleznev, O.L. Melnikova, and V.D. Klykova, Eur. Polym. J. **14**, 455 (1978).
11. Y.P. Singh, and R.P. Singh, Eur. Polym. J. **19**, 535 (1983).
12. D.M. Lincoln, R.A. Vaia, Z.G. Wang, B.S. Hsiao, and R. Krishnamoorti, Polymer **42** (25), 9975 (2001).
13. A. Dondos, P. Skondras, E. Pierrie, and H. Benoit, Makromol. Chem. **184**, 2153 (1983).
14. M.J. Meskowicz, and S.L. Rosen, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **17**, 715 (1979).
15. C. Hugelin, and A. Dondos, Makromol. Chem. **126**, 206 (1969).
16. A. Dondos, and H. Benoit, Makromol. Chem. **176**, 3441 (1975).
17. A.S. Zulkasheva, P.E. Khamzamulina, Z.Kh. Bakuova, and E.A. Bekturov, Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim. **26**, 6 (1973).
18. P.E. Khamzamulina, Z.Kh. Bakuova, and E.A. Bekturov, Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim., vol. 36, 1 (1975).
19. M. Alexandre, and P. Dubois, Mater. Sci. Eng., R **28** (1-2), 1, (2000).
20. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., **34**, 1360 (1961).
21. M. Muthukumar, and K. Freed, Macromolecules, **10**, 899 (1977).

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.346.61+544.72.023

НОВЫЙ ВАРИАНТ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

© 2009 г. Е. А. Соснов, А. А. Малков, А. А. Малыгин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

E-mail: sosnov@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 19.02.2008 г.

Для определения координационного состояния формируемых на поверхности матрицы элемент-содержащих структур предложено использовать представление края фундаментальной полосы поглощения спектра диффузного отражения в виде суперпозиции полос, описываемых распределением Ферми–Дирака. Проведено сравнение предлагаемой методики с другими методами обработки спектров (определение положения края полосы поглощения, преобразование в координатах Гуревича–Кубелки–Мунка или $(\alpha h\nu)^m$) и показано, что использование распределения Ферми–Дирака позволяет не только адекватно описывать экспериментальные данные, но и осуществлять разделение сложных спектров, выделяя вклад поверхностных структур с различным координационным состоянием атома-модификатора.

В последние десятилетия во многих странах ведутся активные разработки сорбентов и катализаторов (в том числе и фотокатализаторов) нового поколения. Одним из перспективных методов для их создания является формирование на поверхности инертных дисперсных материалов различных сорбционно- и каталитически активных структур путем химического модифицирования поверхности носителя [1, 2]. Строение образующегося в результате синтеза координационного комплекса атома-модификатора в значительной степени влияет на селективность и каталитическую активность получаемого материала [3]. Вследствие этого для получения высокоактивных сорбентов и катализаторов необходимо направленное формирование элементсодержащих структур с определенным координационным состоянием атома-модификатора.

Одним из методов оценки координационного состояния модификатора на поверхности дисперсного носителя является электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО). Однако в случае наличия на поверхности нескольких видов структур с различным пространственным окружением атома-модификатора из данных спектра ЭСДО достаточно сложно количественно охарактеризовать каждую такую структуру.

В данной работе предложен вариант математической обработки спектров ЭСДО, позволяющий выделить отдельные составляющие сложного спектра. При этом в работе не рассматриваются хорошо изученные представления переходов между состояниями частично заполненных d -орбиталей, расщепленных в кристаллических полях

различной силы [4], а сделана попытка разделения сложного спектра с переносом заряда.

Формирование поверхностных комплексов осуществляли на дисперсных носителях различного генезиса (силикагели ШСКГ и КСК-2, аэросил А-300, γ - Al_2O_3) путем синтеза методом молекулярного наслаивания (МН) [1, 5] титаноксидных структур. Выбор титана в качестве элемента-модификатора обусловлен тем, что Ti^{4+} имеет $3d^0$ -конфигурацию (терм основного состояния 1S_1), а вследствие отсутствия свободных электронов – терм состояния в кристаллических полях любой симметрии – $^1A_{1g}$. Поэтому спектры ЭСДО титансодержащих структур не осложнены присутствием полос поглощения, вызванных расщеплением терма атома-модификатора в различных координациях и кристаллических полях различной симметрии [4].

Синтез методом МН титаноксидных структур на поверхности носителя включает в себя последовательное проведение следующих стадий:

- 1) термообработка исходной матрицы,
 - 2) хемосорбция TiCl_4 ,
 - 3) удаление избытка галогенида и газообразных продуктов реакции,
 - 4) парофазный гидролиз,
 - 5) удаление избытка H_2O и газообразных продуктов реакции,
 - 6) термообработка модифицированной матрицы,
- где стадии 1 и 6, задающие концентрацию гидроксильных групп поверхности (участвующих как в реакциях хемосорбции, так и в формировании координационных комплексов [6]), обязательно предшествуют стадиям хемосорбции тетрахлорида

Таблица 1. Условия синтеза титаноксидных структур на различных носителях

Образец	Носитель	t_0	t_{xc}	t_r	$t_{суш}$	n
1	силикагель КСК-2	200	200	200	200	8
2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	300	300	300	300	1
3	аэросил А-300	600	600	600	600	1
4	силикагель ШСКГ	200	600	600	600	1
5	силикагель КСК-2	400	400	400	400	4
6	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	600	600	600	600	1

Обозначения: t_0 , t_{xc} , t_r и $t_{суш}$ – температуры (°C) термообработки, хемосорбции, гидролиза и сушки соответственно, n – количество циклов обработки.

титана. Варьированием термических условий проведения процесса на различных стадиях удалось получать на поверхности носителя титаноксидные структуры с различным пространственным окружением атома-модификатора (первым координационным многогранником [7, 8]).

Наименование образцов и условия формирования титаноксидных структур на поверхности носителей приведены в табл. 1.

Спектры ЭСДО образцов получали с использованием спектрофотометра Specord M40, оснащенного фотометрическим шаром. Разрешающая способность прибора в области 250–500 нм ($40000\text{--}20000\text{ см}^{-1}$) была не хуже 0.1 нм. В качестве образца сравнения использовали MgO или дегидратированный при соответствующей t_0 немодифицированный образец дисперсного носителя (дифференциальная методика [9]). Одновременно с фиксацией спектра осуществлялось его аппаратное дифференцирование. Полученные спектры представлены на рис. 1 и 2.

В настоящее время обработка спектров ЭСДО заключается в определении по методу касательных положения края полосы поглощения (рис. 1а, кривая 1). Полученные данные сравнивают со значениями оптической ширины запрещенной зоны для кристаллических фаз, образуемых атомом-модификатором (в нашем случае – титаноксидных), и качественно оценивают структуру формирующегося комплекса (тетраэдрически или октаэдрически координированный) и степень искаженности структуры (анатазо- или рутилоподобная координация) [10–12].

Другим способом характеристики поверхностных структур является представление спектра ЭСДО в координатах Гуревича–Кубелки–Мунка (ГКМ) [13]:

$$F_R = (1 - R_D)^2 / 2R_D, \quad (1)$$

где F_R – представление спектра в координатах ГКМ, R_D – величина отражения образца (рис. 1а, кривая 2), что позволяет, аппроксимировав ко-

нечный участок нисходящей кривой линейной функцией, получить аналогичные ранее рассмотренным результаты [14, 15].

Для определения ширины запрещенной зоны (E_g) тонкопленочных полупроводниковых покрытий возможно использование представления оптических спектров в координатах [16]:

$$(\alpha h\nu)^m \propto (h\nu - E_g), \quad (2)$$

где α – коэффициент абсорбции излучения образцом, см^{-1} ; $h\nu$ – энергия кванта, эВ; E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника, эВ; m – коэффициент, зависящий от вида электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости. Для разрешенных (суммарный момент спинов электронов системы не изменяется) прямых переходов $m = 2$, а для непрямых – $m = 1/2$.

В случае, когда прямое определение α невозможно, автор работы [17] предлагает использовать его нормированные расчетные значения в виде:

$$\alpha = 1 - (T + R), \quad (3)$$

где T – нормированное пропускание тонкой пленки, R – нормированное отражение тонкой пленки.

При этом в случае ЭСДО представление (3) преобразуется в:

$$\alpha = 1 - R_D, \quad (4)$$

привнося ошибку определения E_g вследствие невозможности измерения спектра пропускания исследуемого материала.

В ряде работ [18, 19] с учетом того, что представление ГКМ пропорционально коэффициенту абсорбции ($F_R = \alpha/s$, где s – коэффициент рассеяния [13]), предлагается вместо α в выражении (2) использовать представление спектра в координатах ГКМ ($(F_R h\nu)^m \propto (h\nu - E_g)$). Учитывая, что для TiO_2 ширина запрещенной зоны определяется непрямыми переходами электронов, на рис. 1 (кривые 3 и 4) приведены спектры образцов 1 и 2 в координатах $((1 - R_D)h\nu)^{1/2} - E$ и $(F_R h\nu)^{1/2} - E$ соответственно. Значения E_g , полученные путем аппроксимации

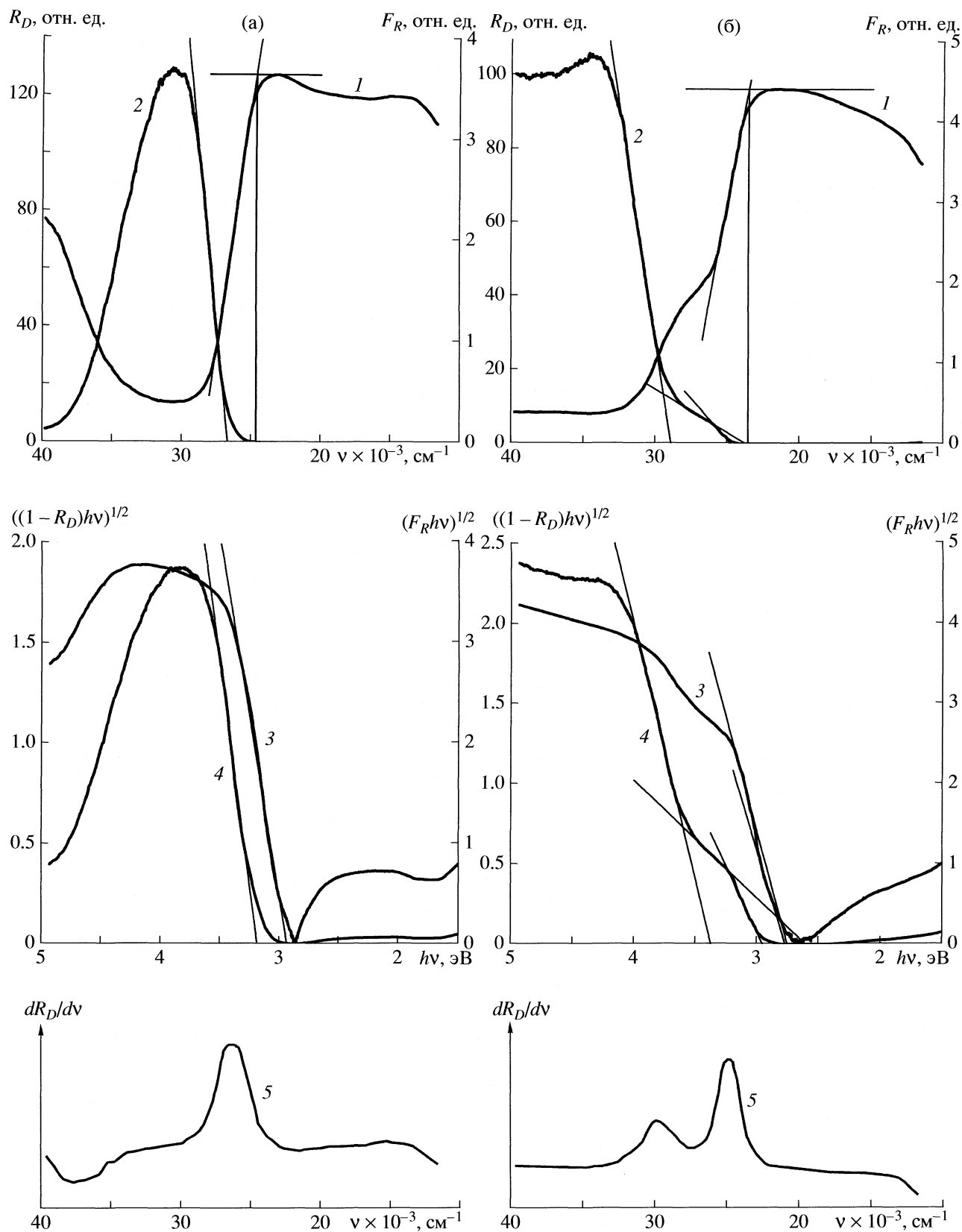


Рис. 1. Спектры ЭСДО образцов 1 (а) и 2 (б) в различных представлениях: $R_D - \nu$ (1), $F_R - \nu$ (2), $((1 - R_D)h\nu)^{1/2} - h\nu$ (3), $(F_R h\nu)^{1/2} - h\nu$ (4) и кривая аппаратного дифференцирования спектра ($dR_D/d\nu - \nu$) (5).

различных представлений спектра ЭСДО образца 1 (см. рис. 1а) приведены ниже:

R_D	F_R	$((1 - R_D)h\nu)^{1/2}$	$(F_R h\nu)^{1/2}$	$dR_D/d\nu$
3.05	3.31	2.94	3.19	3.26

Однако если на поверхности матрицы имеется набор группировок с различным пространственным строением и/или координационным состоянием центрального атома, что может быть определено по наличию нескольких максимумов на кривой аппаратного дифференцирования спектра ЭСДО, то структура спектра становится неоднозначной (рис. 1б, кривая 1). В зависимости от количественных соотношений между группировками, спектры ЭСДО могут приобретать различную форму. При этом определение края полосы поглощения спектра может быть затруднительно, или характеризовать только одну из формируемых на поверхности матрицы структур.

Представление спектров в координатах ГМК также не позволяет охарактеризовать набор координационных состояний атома-модификатора на поверхности носителя. Так, например, на нисходящей ветви спектра образца 2 (рис. 1б, кривая 2) можно выделить три участка, каждый из которых аппроксимируется линейной функцией с достоверностью аппроксимации $R^2 > 0.99$, тогда как на кривой аппаратного дифференцирования спектра (рис. 1б, кривая 5) можно выделить только два максимума. Кроме того, возникающая в результате перестройки спектра в координатах ГМК непропорциональность размеров линеаризуемых областей не позволяет определить количественные соотношения между группировками с различным координационным состоянием атома-модификатора.

Аналогичные результаты проявляются и в случае представления спектров в координатах $((1 - R_D)h\nu)^{1/2} - E$ и $(F_R h\nu)^{1/2} - E$ (см. рис. 1б, кривые 3, 4), что не позволяет адекватно описывать структуру и количества комплексов на поверхности носителя.

В то же время, край фундаментальной полосы поглощения в спектрах ЭСДО можно рассматривать не с позиции взаимодействия излучения с бесконечно толстым рассеивающим слоем частиц плотноупакованной дисперсной среды [20], а как вероятности нахождения электрона с энергией E_i вблизи точки квантового перехода (E_0). Тогда вероятность перехода описывается распределением Ферми–Дирака для частиц с полуцелым спином [21] (рис. 3).

$$n_i = n_0 / [1 + \exp((E_i - E_0)/kT)], \quad (5)$$

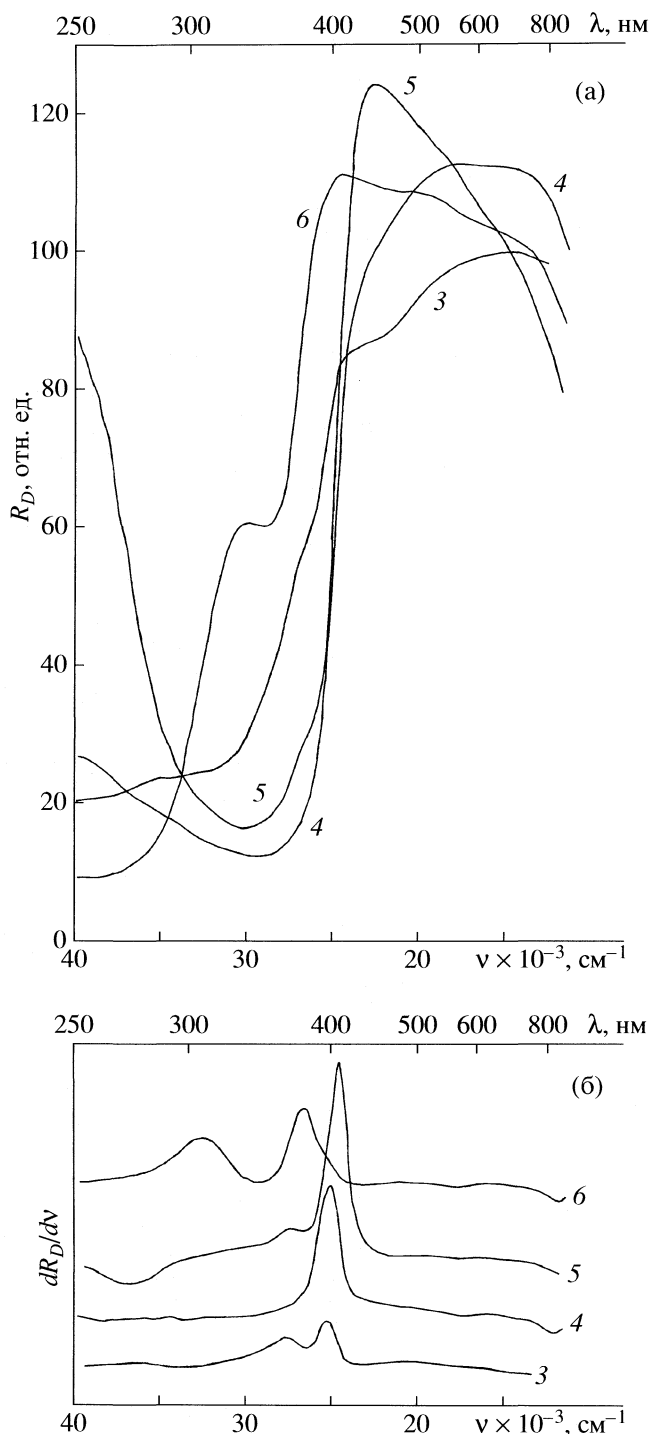


Рис. 2. Спектры ЭСДО образцов 3–6 (3–6 соответственно) – (а) и результаты аппаратного дифференцирования соответствующих спектров (б).

где n_i – вероятность перехода, n_0 – количество подвижных носителей, k – постоянная Больцмана, T – температура, К.

При этом в случае $T = 0$ К в точке $E_i = E_0$ наблюдается скачкообразный квантовый переход (рис. 3, кривая 1), а при $T > 0$ К за счет имеющейся

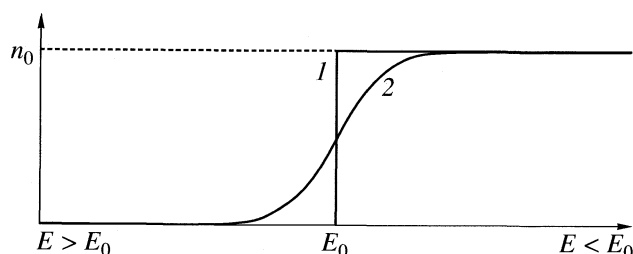


Рис. 3. Кривая распределения Ферми–Дирака при $T = 0$ (1) и $T > 0$ К (2).

у электрона тепловой энергии протекает размытие квантового перехода, который приобретает форму S -образной кривой (рис. 3, кривая 2).

Известно, что для кристаллических материалов форма края фундаментального поглощения определяется симметрией волновых функций электронов валентной зоны (φ_i) и зоны проводимости (ψ_j). Для кристаллов с шириной запрещенной зоны > 3 эВ функции φ_i и ψ_j обычно имеют различную симметрию (φ_i – функция p -типа (нечетная), а ψ_j – s - или d -типа (четная)), вследствие чего “край фундаментального поглощения будет крутым” [22].

Применяя такое представление на природу спектра ЭСДО и описывая, в случае присутствия на поверхности нескольких (j) типов поверхностных структур с различным координационным состоянием атома-модификатора, каждый из переходов распределением Ферми–Дирака в виде

$$I_{ji} = \frac{I_{0j}}{1 + \exp((E_i - E_{0j})/\beta_j)}, \quad (6)$$

где I_{0j} – интенсивность перехода для j -того типа поверхностных структур, I_{ji} – вклад j -того типа структур в i -той точке спектра, E_{0j} – энергия квантового перехода для j -того типа поверхностных структур, β_j – коэффициент, характеризующий размытие полосы перехода.

Длинноволновый край полосы поглощения в спектрах ЭСДО можно представить в виде:

$$I_i = \sum_j I_{ji} = \sum_j \frac{I_{0j}}{1 + \exp((E_i - E_{0j})/\beta_j)}, \quad (7)$$

а путем математической обработки можно разделить такие перекрывающиеся спектральные переходы.

Для получения количественных данных, характеризующих координационное состояние сформированных в ходе синтеза методом МН (см. табл. 1) поверхностных структур, из спектров ЭСДО образцов выделена область длинноволнового края полосы поглощения (от минимального до максимального значений R_D). Полагая, что в данной области наблюдается суперпозиция квантовых переходов, описываемых распределением (6), методом градиентного спуска было проведено математическое разделение спектральных областей на составляющие, результаты которого представлены в табл. 2. Следует отметить, что если на поверхности образца присутствуют титаноксидные структуры только одного типа, математическая обработка спектра приводит к обнулению интенсивности второй полосы (см. табл. 2 образец 1).

При рассмотрении представленных в табл. 2 результатов следует учитывать, что если λ или E_0 носят фундаментальный характер и характеризуют конфигурационное состояние атома-модификатора, то получаемые в результате математической обработки абсолютные значения интенсивности полос (I_0) зависят от используемого образца сравнения, в связи с чем характеристичными являются только относительные величины интенсивностей ($I_j = I_{0j} / \sum_j I_{0j}$).

В отличие от идеальной модельной структуры, формируемые на поверхности носителя элементксидные комплексы, обладая близкой координационной структурой центрального атома, могут иметь некоторые расхождения в длинах и углах валентных и координационных связей. Это может быть вызвано как необходимостью согласования структурных характеристик матрицы и

Таблица 2. Результаты математического разделения экспериментальных спектров (см. рис. 1 и 2)

Образец	Полоса 1				Полоса 2			
	λ , нм	E_0 , эВ	I , %	β , эВ	λ , нм	E_0 , эВ	I , %	β , эВ
1	380	3.27	100	0.085	–	–	0	–
2	337	3.67	39	0.110	402	3.09	61	0.069
3	360	3.45	71	0.141	395	3.14	29	0.038
4	401	3.09	89	0.074	479	2.59	11	0.091
5	365	3.39	13	0.074	407	3.04	87	0.056
6	303	4.09	52	0.117	372	3.33	48	0.055

Таблица 3. Сравнение характеристик титаноксидных структур, полученных разными методами обработки спектров ЭСДО

Обра- зец	Полоса 1						Полоса 2					
	Середина перехода				С		Середина перехода				С	
	А		В				А		В			
	λ , нм	E_0 , эВ	λ , нм	E_0 , эВ	λ , нм	E_0 , эВ	λ , нм	E_0 , эВ	λ , нм	E_0 , эВ	λ , нм	E_0 , эВ
1	380	3.26	380	3.27	406	3.05	—	—	—	—	—	—
2	338	3.67	337	3.67	—	—	403	3.08	402	3.09	422	2.94
3	360	3.45	360	3.45	370	3.35	394	3.15	395	3.14	407	3.04
4	403	3.08	401	3.09	417	2.98	—	—	479	2.59	—	—
5	364	3.41	365	3.39	—	—	407	3.05	407	3.04	418	2.98
6	307	4.04	303	4.09	323	3.84	372	3.34	372	3.33	391	3.17

Обозначения: А – данные аппаратного дифференцирования, В – расчет, С – метод определения края полосы поглощения по касательной.

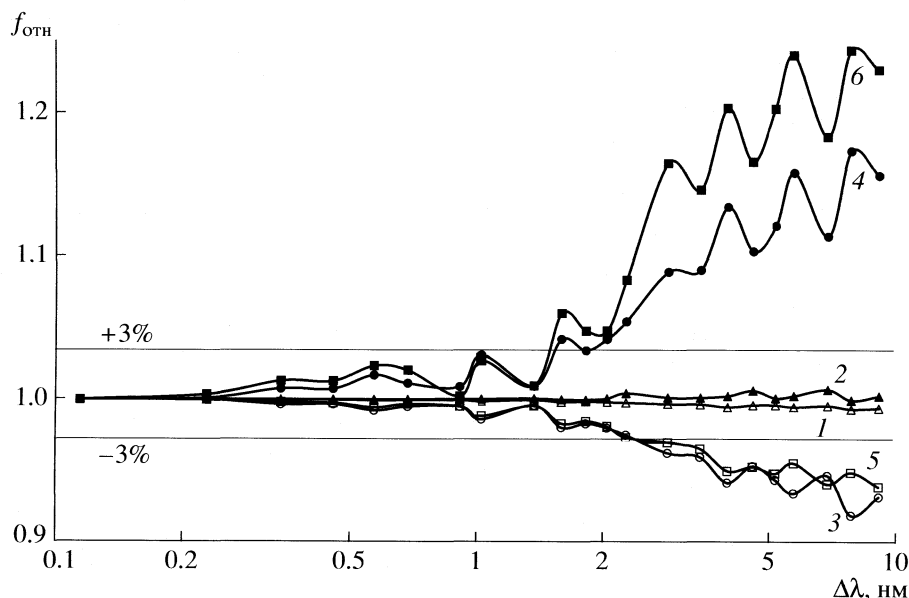
поверхностного комплекса, так и различием в электронной плотности на атомах кислорода, расположенных:

- в объеме синтезированных структур (связаны только с элементом-модификатором),
- на границе с матрицей (принадлежат связи Э–О–Ti),
- на границе с воздушной средой (Ti–ОН).

Подобные искажения структуры комплекса должны влиять на форму кривой распределения, увеличивая размытие области квантового перехода свыше температурного уширения ($\beta > kT$), где kT при $T = 293$ К составляет ~ 0.025 эВ. Факти-

чески, коэффициент β , определяемый из распределения Ферми–Дирака, характеризует степень как температурной, так и конфигурационной разупорядоченности поверхностных комплексов атома-модификатора.

Сопоставление результатов математической обработки спектров с данными аппаратного дифференцирования (табл. 3) свидетельствует о соответствии в пределах погрешности измерения расчетных и экспериментальных данных. Применение методики определения края полосы поглощения по касательной позволяет охарактеризовать координационное состояние только одной из присутствующих на поверхности элементных структур.


Рис. 4. Влияние шага сканирования спектра на относительные величины E_0 (1, 2), I_0 (3, 4), β (5, 6) выделенных спектральных полос. Кривые характеризуют полосы: 1 (1, 3, 5) и 2 (2, 4, 6).

При этом значения E_0 , получаемые этим методом, ниже, чем экспериментально определенные данные. Использование же представлений спектра в координатах Гуревича–Кубелки–Мунка или $(\alpha h\nu)^m$ теряет смысл из-за неоднозначности получаемых результатов (см. рис. 1б, кривые 2–4).

Для оценки влияния условий сканирования на точность определения характеристик выделенных спектральных полос, на примере образца 3 получен ряд спектров ЭСДО с различным шагом сканирования (от 0.1 до 10 нм). Зависимость отклонений результатов расчетов от шага сканирования приведена на рис. 4. Как следует из представленных данных, изменение шага сканирования в интервале от 0.1 до 2 нм не приводит к существенным изменениям в определении характеристик выделяемых полос – отклонение величин I_0 и β не превосходят 3%. Увеличение шага сканирования до 10 нм существенно повышает погрешность определения этих величин (может достигать 20–25%). Погрешность определения положения середины электронного перехода (E_0) существенно меньше и во всем рассматриваемом интервале шагов сканирования не превосходит 1%.

Таким образом, предлагаемая методика представления края фундаментальной полосы поглощения спектров ЭСДО в виде распределения Ферми–Дирака позволяет не только адекватно описывать экспериментальные результаты, но и осуществлять разделение спектров, выделяя вклад поверхностных структур с различным координационным состоянием атома-модификатора.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов №№ 07-03-12038 и 08-03-00803).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. СПб.: Изд. СПб ун-та, 1996. 256 с.
2. Ляшенко Л.В., Белоусов В.М., Ямпольская Ф.А. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1981. V. 16. № 2–3. P. 237.
3. Satpute Y.S., Borkar S.A., Dharwadkar S.R. // *Bull. Mater. Sci.* 2003. V. 26. № 7. P. 667.
4. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 328 с.
5. Малыгин А.А. // *Журн. общ. химии.* 2002. Т. 72. № 4. С. 617.
6. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // *Журн. прикл. химии.* 2007. Т. 80. № 12. С. 1978.
7. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 237 с.
8. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 266 с.
9. Пак В.Н., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // *Теорет. и эксперим. химия.* 1973. Т. 9. № 4. С. 567.
10. Пак В.Н., Вентов Н.Г. // *Журн. физ. химии.* 1975. Т. 49. № 10. С. 2535.
11. Пак В.Н. // Там же. 1976. Т. 50. № 5. С. 1266.
12. Пак В.Н., Костиков Ю.П. // *Кинетика и катализ.* 1977. Т. 18. № 2. С. 475.
13. Иванов А.П. Оптика рассеивающих сред. Минск: Наука и техника, 1969. 592 с.
14. Klaas J., Schulz-Ekloff G., Jaeger N.I. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. № 8. P. 1305.
15. Gao X., Bare S.R., Fierro J.L.G. et al. // *Ibid.* 1998. V. 102. № 29. P. 5653.
16. Pankove J.I. *Optical Processes in Semiconductors.* N.Y.: Dover Publications, 1971. 422 p.
17. Radecka M. // *Materials Science-Poland.* 2006. V. 24. № 1. P. 285.
18. Olthof B., Khodakov A., Bell A.T., Iglesia E. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 7. P. 1516.
19. Gao X., Bare S.R., Weckhuysen B.M., Wachs I.E. // *Ibid.* 1998. V. 102. № 52. P. 10 842.
20. Иванов А.П., Лойко В.А., Дик В.П. Распространение света в плотноупакованных дисперсных средах. Минск: Наука и техника, 1988. 191 с.
21. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1979. 944 с.
22. Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Введение в физику активированных кристаллов. Харьков: Выща школа, 1990. 324 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 539.544

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОТРУБ РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА И ХИРАЛЬНОСТИ

© 2009 г. А. А. Кузубов*,**,**, Р. П. Аврамов**, М. А. Раимова*, М. Н. Попов**,
Ю. М. Милютин*, Т. А. Кожевникова*, П. В. Артющенко*

*Сибирский федеральный университет, Красноярск

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

***Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: tax.n.porov@gmail.com

Поступила в редакцию 21.12.2007 г.

Работа посвящена моделированию процесса диффузии атомарного водорода на поверхности углеродных нанотрубок, отличающихся размером и хиральностью. Расчеты основаны на оценке энергии активации методом функционала плотности и применении теории переходного состояния.

Один из механизмов адсорбции водорода – образование гидридов с *d*-металлами, особенно с палладием и его сплавами. При этом вследствие большой атомной массы применяемых металлов весовые характеристики не позволяют использовать их для хранения водорода с последующим применением в транспорте. Кроме того, такие соединения достаточно дороги [1].

Другими перспективными сорбентами водорода считаются углеродные нанотрубки (УНТ), экспериментально обнаруженные в 1991 г. [2]. Нанометровый масштаб и периодичность в одном измерении, присущая УНТ, обеспечили открытие в них интересных механических, химических и электрических свойств [3]. Одно из интересных примеров практического использования УНТ – возможность адсорбирования в них различных атомов или молекул. Удельная площадь поверхности УНТ, достигающая ~1000 м²/г, теоретически обеспечивает возможность удерживания в них больших количеств водорода, впрочем, как и инертных газов, металлов, воды и т.д. В первой известной работе по адсорбции в УНТ [4] обсуждался вопрос о возможности адсорбирования молекул HF в нанотрубке. Однако имеющиеся экспериментальные данные по адсорбции водорода в УНТ до сих пор весьма противоречивы.

Так, в пионерской экспериментальной работе [5] было сообщено о возможности 5–10% содержания водорода в однослойных углеродных нанотрубках (ОУНТ) при комнатной температуре и давлении 4×10^4 Па. В работах [6, 7] было показано, что количество адсорбированного водорода достигает 8.25 мас. % при 80 К и давлении 10 МПа и 4.2 мас. % при комнатной температуре и 10

МПа. Согласно [8, 9], возможно адсорбировать от 0.4 до 4% водорода в УНТ электрохимическим путем. В теоретической работе [10], а также в ее продолжении [11] рассматривался механизм физической адсорбции водорода с учетом температурных и квантовых эффектов. В данных работах было показано, что хотя квантовые эффекты обычно опускаются при описании физической сорбции водорода, они важны для корректного описания адсорбции таких легких молекул. При этом было установлено, что предел количества физически адсорбированного водорода на поверхности УНТ составляет ~1.8% (при $T = 150$ К и давлении 450 бар). Такая низкая величина объясняется низким значением энергии адсорбции молекулы H₂ на поверхности ОУНТ (~0.09 эВ [12]).

Идея о возможном использовании допирующих атомов легких металлов на поверхности УНТ как центров физической адсорбции водорода хорошо известна. Так, например, по сообщению Чена и др. [13] в допированных литием нанотрубках может содержаться от 10 до 20% водорода. Методом инфракрасной спектроскопии (FTIR) авторы установили предпочтительное образование связей Li–H по сравнению со связями C–H. Это свидетельствует о том, что атомы Li выступают как каталитические центры физической, причем частично и диссоциативной адсорбции водорода. В случае замещения лития на калий емкость комплекса К–УНТ может достигать 21%, хотя такие трубки химически нестабильны [14]. Неясным остается также вопрос о возможности устойчивого адсорбирования одиночных атомов металла на поверхности углерода, так как в некоторых работах показано [15], что атомы метал-

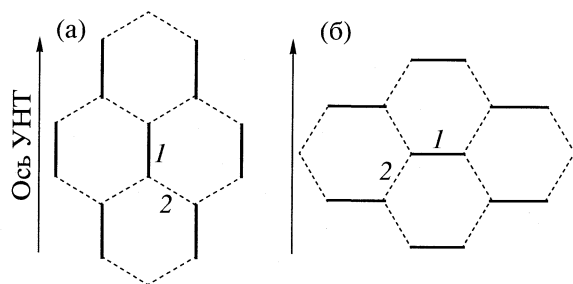


Рис. 1. Положение неэквивалентных связей С–С в углеродных нанотрубках: а – труба $(n, 0)$: 1 – аксиальная связь, 2 – неаксиальная связь; б – труба (n, n) : 1 – связь, перпендикулярная аксиальному направлению, 2 – связь, неперпендикулярная аксиальному направлению.

лов предпочитают образовывать кластеры на поверхности углеродных наноструктур, при этом наблюдается резкое уменьшение количества адсорбированного водорода.

В данной работе исследуется один из аспектов проблемы применения металлов в качестве катализаторов диссоциации молекул водорода с последующим их “переливанием” на поверхность УНТ. Идея использования сторонней поверхности для облегчения адсорбции не нова. Термин “переливание” (spillover) был введен более полувека назад [16, 17]. Суть этого эффекта состоит в том, что если молекулы адсорбируются на поверхность с низкой вероятностью (например, вследствие малой вероятности их диссоциации или большой величины потенциального барьера), то для облегчения этого процесса в качестве промежуточной может быть использована адсорбция на поверхности другого материала. Например, в случае молекулярного водорода он вначале может быть диссоциирован на атомарный водород на поверхности металла-катализатора, а затем атомы водорода уже могут переходить на другую адсорбирующую поверхность. Для успешного применения эффекта “переливания” необходимо изучить возможность протекания диффузии атомарного водорода на поверхности УНТ.

В данной работе исследован процесс диффузии адсорбированного водорода на УНТ.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В связи с тем, что в экспериментах чаще всего получают УНТ с диаметром $\sim 10\text{--}12$ Å, исследована диффузия на трубке с хиральностью (8.8) и диаметром 10.84 Å. Для изучения влияния радиуса кривизны УНТ на передвижение водорода был проведен подобный расчет с трубкой (5.5) с диаметром 6.78 Å, а для изучения влияния хиральности рассматривалась трубка (8.0) с диаметром 6.26 Å.

Все расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) [18, 19] с ис-

пользованием пакета VASP (Vienna ab-initio Simulation Package) [20–22]. Данная программа для *ab initio* расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандерbiltа (Vanderbilt) [23]. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке атома водорода по поверхности УНТ был применен метод упругой ленты (nudged elastic band) [24].

Константы скорости перескоков атомов водорода по поверхности рассчитывались с помощью теории переходного состояния с учетом энергии E_0 нулевых колебаний атомов с частотами ν_i по формуле:

$$k = A \exp(-E_0/kT), \quad (1)$$

где

$$A = \frac{kT}{h} \times \left(\prod_{i=1}^{3N-7} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^\#}{kT}\right) \right) / \prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right) \right), \quad (2)$$

T – температура, E_0 – высота потенциального барьера (с учетом энергии нулевых колебаний) при перескоке атома. Расчет энергии нулевых колебаний проводился по формулам:

для переходного комплекса

$$E_0 = \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{h\nu_i^\#}{2}, \quad (3)$$

для основного состояния

$$E_0 = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{2}. \quad (4)$$

Частоты колебаний атомов Н на поверхности вычислялись исходя из численно определенной динамической матрицы смещений атомов Н и ближайших к нему атомов углеродной поверхности.

Процесс диффузии исследовался на трубках с индексами хиральности (8.0), (8.8), (5.5). Последние определяют способ и степень изгиба углеродной плоскости в углеродной структуре. С топологической точки зрения, в каждой из труб можно выделить две неэквивалентно расположенные связи С–С (рис. 1). Структура (8.0) является представителем семейства труб $(n, 0)$ – зигзаг; одна из связей направлена вдоль оси трубы, а вторая под углом 60° к оси. Подобным образом в трубках семейства (n, n) можно выделить связи, перпендикулярные аксиальному направлению, и связи, неперпендикулярные аксиальному направлению. Предварительно

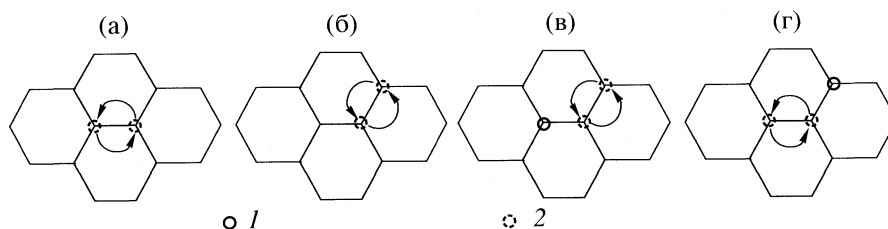


Рис. 2. Возможные пути реакции перескока атома водорода на поверхности труб вдоль различных связей: а, б – без присутствия соседей водородов, в, г – в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода; 1 – неподвижный атом, 2 – подвижный.

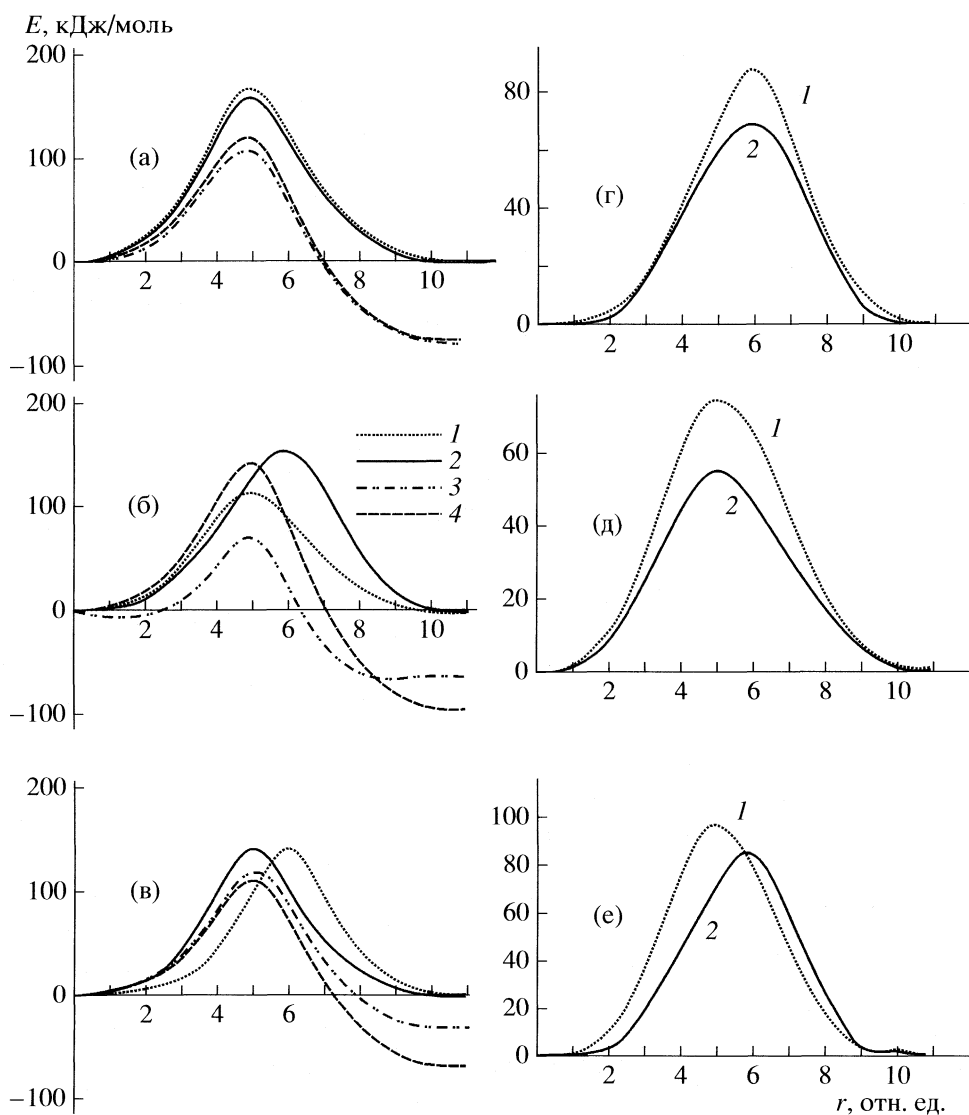


Рис. 3. Энергетические барьеры реакции перескока атома водорода на поверхности труб вдоль различных связей: а – в – внешняя поверхность трубы, г – е – внутренняя поверхность трубы; а – труба (5.5), 1 – в отсутствие соседей водородов по связи 2, 2 – по связи 1, 3 – в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи 2, 4 – по связи 1; б – труба (8.0), 1 – в отсутствие соседей водородов по связи 1, 2 – по связи 2, 3 – в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода по связи 1, 4 – по связи 2; в – труба (8.8), 1 – 4 – то же, что и для рис. 3а; г – труба (5.5), 1 – в отсутствие соседей по связи 1, 2 – по связи 1; д – труба (8.0), 1 – в отсутствие соседей по связи 1, 2 – по связи 2; е – труба (8.8), 1 – в отсутствие соседей по связи 1, 2 – по связи 2; r – координата реакции.

Таблица 1. Энергии активации (E_a , кДж/моль) и константы скорости перескока атомов водорода по поверхности УНТ (k , с^{-1})

Параметр	(5.5) рax	(5.5) прах	(8.8) рax	(8.8) прах	(8.0) ax	(8.0) пах
Перескок одного атома водорода снаружи трубы						
E_a	153.833	147.924	127.601	125.913	99.741	139.481
k (298)	7.1×10^{-15}	7.8×10^{-14}	2.8×10^{-10}	5.4×10^{-10}	2.1×10^{-5}	2.4×10^{-12}
k (600)	1.9×10^4	4.2×10^4	6.5×10^5	8.3×10^5	2.6×10^7	1.5×10^5
Перескок одного атома водорода внутри трубы						
E_a	58.156	76.651	74.438	86.933	44.234	59.460
k (298)	405.568	0.235	0.0335	1.4×10^{-4}	1.0×10^5	227.1
k (600)	1.0×10^8	2.5×10^6	3.8×10^6	3.3×10^5	1.6×10^9	7.4×10^9
Перескок атома водорода в присутствии другого, атомы приближаются						
E_a	11.651	98.969	98.867	105.567	58.054	129.507
k (298)	1.7×10^{-7}	2.8×10^{-5}	2.9×10^{-5}	2.0×10^{-6}	366.0	1.3×10^{-10}
k (600)	2.2×10^3	2.7×10^4	2.7×10^4	7.0×10^3	8.0×10^7	62.0
Перескок атома водорода в присутствии другого, атомы удаляются						
E_a	185.951	185.951	163.910	133.740	114.606	221.601
k (298)	1.8×10^{-20}	1.4×10^{-17}	1.3×10^{-16}	2.4×10^{-11}	5.3×10^{-8}	1.0×10^{-26}
k (600)	8.5×10^{-4}	2.2×10^{-2}	0.068	27.0	1.2×10^3	7.1×10^{-7}

Таблица 2. Константы равновесия процесса приближения – удаления атома водорода к узлу поверхности УНТ, занятому другим атомом водорода

T , К	(5.5) рax	(5.5) прах	(8.8) рax	(8.8) прах	(8.0) ax	(8.0) пах
298	9.66×10^{12}	2.0×10^{12}	2.30×10^{11}	8.26×10^4	6.94×10^9	1.25×10^{16}
600	2.54×10^6	1.20×10^6	3.93×10^5	2.54×10^2	6.57×10^4	8.79×10^7

проводилась оптимизация геометрии систем, состоящей из атома водорода и углеродной нанотрубы. Результат оптимизации показал, что равновесным состоянием для атома водорода является его положение возле углеродного атома (расстояние С–Н ~ 1.1 Å), при этом геометрия трубы существенно не меняется.

Для того чтобы выяснить путь движения атома водорода по поверхности нанотрубы были построены карты потенциальной энергии при условии стационарности углеродного каркаса. Анализ карт потенциальной энергии показывает, что наиболее вероятным направлением диффузии водорода будет его миграция вдоль направлений с минимальной энергией, т.е. вдоль связей С–С.

В дальнейшем в работе рассчитывался путь реакции перескока атома водорода с одного углерода поверхности трубы на другой вдоль различных связей (рис. 2). Перемещение водорода рассчитывалось как с внешней, так и с внутренней стороны УНТ. При расчете диффузии на внешней поверхности моделировался перескок водорода в присутствии на соседнем узле трубки второго атома водорода. В данном случае начальное

и конечное положения водорода в ходе перескока не эквивалентны, поэтому дополнительно были рассчитаны константы равновесия, определяющие вероятность протекания прямой и обратной реакций. Константы равновесия вычислялись как отношение констант скорости процесса сближения и удаления атомов водорода:

$$K = k_{\text{app}}/k_{\text{rem}}. \quad (5)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате расчетов получены энергетические барьеры и константы скоростей и равновесия для процесса диффузии атома водорода по поверхности УНТ (рис. 3, табл. 1, 2). Рассчитанные константы скорости показывают, что процесс диффузии при стандартной температуре с внешней стороны трубы протекает с малой скоростью ($k_{\text{max}} < 10^{-4} \text{ с}^{-1}$), в то же время с внутренней стороны данный процесс осуществляется гораздо быстрее ($k_{\text{max}} \sim 10^5 \text{ с}^{-1}$). Однако при повышении температуры скорость миграции водорода по углеродной поверхности значительно возрастает. Для труб с одинаковой хиральностью и различ-

ным диаметром ((5.5) и (8.8)) с увеличением диаметра трубы происходит увеличение константы скорости диффузии по внешней поверхности. На внутренней поверхности УНТ наблюдается обратная ситуация: с увеличением диаметра трубы происходит уменьшение константы скорости. В трубах с одинаковым диаметром, но разной хиральностью ((5.5) и (8.0)) скорость диффузии различна (в случае трубы типа “зигзаг” (8.0) она выше). Если диаметр трубы мал, наблюдается различие констант скорости для различных типов связей в углеродной трубе, для УНТ типа “зигзаг” (8.0) она более существенна, чем в трубе (5.5). Для трубы с большим диаметром (8.8) различия в константах скорости для неэквивалентных связей не прослеживается.

Анализ констант равновесия процесса приближение–удаление атома водорода к узлу поверхности УНТ, занятым другим атомом водорода, показывает, что независимо от диаметра трубы и ее хиральности атомам водорода более выгодно находиться на соседних узловых углеродах нанотруб. Однако с повышением температуры данный эффект начинает нивелироваться, и все узлы УНТ стремятся стать эквивалентными, о чем свидетельствует уменьшение констант равновесия с ростом температуры.

Таким образом, можно сделать предварительное заключение о возможности применения углеродных нанотруб в качестве хранилища водорода. При этом водород должен находиться в химически связанном атомарном состоянии. Процесс насыщения УНТ водородом необходимо проводить при повышенной температуре и наличии катализатора, который будет переводить водород в атомарное состояние. Высокая температура способствует диффузии, что должно приводить к равномерному распределению водорода по углеродной поверхности. При стандартной температуре миграция атомов водорода существенно затруднена. Для извлечения из системы водорода необходимо повысить температуру системы, что приведет к повышению скорости диффузии и, как следствие, увеличению вероятности процесса ассоциативной десорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nejat Veziroglu T.* (Ed.). Metal–Hydrogen Systems Oxford: Pergamon, 1981.
2. *Pohl H.W.* (Ed.). Hydrogen and Other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation (Chichester: Wiley, N.Y.: 1995.
3. *Ijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
4. *Ajayan P.M. and Ebbesen T.W.* // Rep. Prog. Phys. 1997. V. 60. P. 1025.
5. *Pederson M.R. and Broughton J.Q.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 2689.
6. *Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A. et al.* // Nature. 1997. V. 386. P. 377.
7. *Ye Y., Ahn C., Witham C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 199. V. 74. P. 2307.
8. *Liu C., Fan Y.Y., Liu M. et al.* // Sci. 1999. V. 286. P. 1127.
9. *Nützenadel C., Zuttel H., Chartouni D. and Schlaphach L.* // Electrochem. Solid State Lett. 1999. V. 2. P. 30.
10. *Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S., Govindaraj A. and Satishkumar B.C.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 4511.
11. *Fedorov A.S. and Ovchinnikov S.G.* // Physics of the Solid State 46, 584(2004).
12. *Fedorov A.S. and Sorokin P.B.* // Phys. Solid State. 2006. V. 48. P. 377.
13. *Stan G. and Cole M.W.* // J. Low Temp. Phys. 1998. V. 110. P. 539.
14. *Chen P., Wu X., Lin J. and Tan K.L.* // Sci. 1999. V. 285. P. 91.
15. *Yang R.T.* // Carbon. 2000. V. 38. P. 623.
16. *Sun Q., Wang Q., Jena P. and Kawazoe Y.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 14582.
17. *Conner W.C. Jr. and Falconer J.L.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 759.
18. *Hohenberg P. and Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. B864.
19. *Kohn W. and Sham L.J.* // Ibid. 1965. V 140. P. A1133.
20. *Kresse G. and Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558.
21. *Kresse G. and Hafner J.* // Ibid. B. 1994. V. 49. P. 14251.
22. *Kresse G. and Furthmuller J.* // Ibid. B. 1996. V. 54. P. 11169.
23. *Vanderbilt D.* // Ibid. B. 1990. V. 41. P. 7892.
24. *Henkelman G., Uberuaga B.P. and Jónsson H.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9901.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.216 547.718

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ РЯДА ХИНОКСАЛИНОНА

© 2009 г. Т. А. Дуда*, Л. Л. Свешникова*, В. К. Хлесткин**, К. А. Дембо***, Л. Г. Янусова***

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики полупроводников, Новосибирск

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт органической химии, Новосибирск

***Российская академия наук, Институт кристаллографии, Москва

E-mail: svesh@thermo.isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.12.2007 г.

Синтезирована амфифильная гидроксамовая кислота 2-(4-децилоксифенил)-4-гидрокси-3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-1-оксид. Изучены условия формирования монослоев гидроксамовой кислоты и ее солей свинца, европия, кадмия и меди. Мультимолекулярные системы получены методом Ленгмюра–Блоджетт из разных растворителей: хлороформа, четыреххлористого углерода и толуола. Пленки охарактеризованы методами малоуглового рентгеновского рассеяния, УФ-, ИК-спектроскопии, эллипсометрии, атомно-силовой микроскопии. Методом УФ-спектроскопии и анализом изотерм сжатия монослоев установлено изменение состояния гидроксамовой кислоты в разных растворителях на свету и в темноте. Предположено, что изменения в растворах связаны с явлением агрегации.

Гидроксамовые кислоты – органические азотсодержащие соединения общей формулы R–CONOH. Имея в своем составе N-гидроксиаминный фрагмент –CO–N(OH)–, гидроксамовые кислоты проявляют слабокислые свойства, значения pK_a для них находятся в пределах 8–11 [1]. Благодаря этому фрагменту гидроксамовые кислоты способны образовывать водородные связи, подобно карбоновым кислотам.

Гидроксамовые кислоты – интенсивно исследуемый класс органических соединений, привлекающих внимание своей реакционной способностью, простотой получения и рядом интересных свойств. Так, среди гидроксамовых кислот встречаются эффективные лекарственные средства (в том числе антибиотики), регуляторы роста растений, реактиваторы и ингибиторы ферментов [2–4]. Существуют вещества с пестицидной активностью, содержащие гидроксамовый фрагмент [5]. Одно из наиболее важных свойств гидроксамовых кислот – образование прочных хелатных комплексов с ионами переходных металлов, которое часто сопровождается изменением окраски растворов, что находит применение в аналитической химии [6–8].

В литературе представлено несколько работ по получению пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) гидроксамовых кислот. Так, описано получение пленок ЛБ из солей железа и меди октадекановой гидроксамовой кислоты [9]. Известно также формирование самоорганизованных слоев гидроксамовой кислоты на поверхности металла с целью предупреждения его коррозии [10–12].

Настоящая работа посвящена изучению поведения амфифильной гидроксамовой кислоты 2-(4-децилоксифенил)-4-гидрокси-3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-1-оксида (1) и ее солей в тонких слоях и растворах. Методом Ленгмюра–Блоджетт были сформированы мультислой гидроксамовой кислоты 1 и ее солей, исследованы их оптические свойства, структура и морфология поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

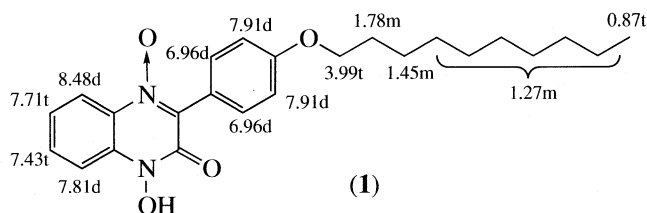
2-(4-Децилоксифенил)-4-гидрокси-3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-1-оксид (1) получали конденсацией *o*-хинондиоксида с 4-децилоксифенилглиоксалем по методике, аналогичной описанной в [13]. К раствору 12.21 г (0.4 моля) 4-децилоксифенилглиоксала в 100 мл EtOH добавляли 5.54 г (0.04 моль) *o*-хинондиоксида, кипятили 30 мин, охлаждали, выдерживали ~12 ч при –5°C. Осадок отфильтровывали, промывали холодным EtOH, получили 6.58 г гидроксамовой кислоты 1 (40%). Контроль за ходом реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинке “Silufol UV-254”, элюент – гексан : EtOAc, от 5:2. Проявление проводили в УФ-свете. Растворители предварительно подвергали перегонке. Коммерчески доступные реактивы использовали без дополнительной очистки.

Температуру плавления соединения 1 измеряли на нагревательном блоке типа “Voëtius” (столлик Кофлера), она составила 127°C (из EtOH).

Спектр ЯМР ^1H записывали на приборе “Bruker AM-400” (400.13 МГц), растворитель – CDCl_3 .

При записи спектра в качестве внутреннего стандарта использовали сигнал растворителя. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Гц): 0.87 (t, $J = 5.7$, 3H, CH_3), 1.27 (m, 12H, CH_2), 1.45 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.78 (d, 2H, OCH_2CH_2), 3.99 (t, $J = 6.0$, 2H, OCH_2), 6.96 (d, $J = 8.4$, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.43 (t, $J = 8.3$, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.71 (t, $J = 8.3$, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.81 (d, $J = 8.3$, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.91 (d, $J = 8.4$, 2H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 8.48 (d, $J = 8.3$, 1H, $\text{CH}_{\text{аром}}$).

Формула **1** и отнесения сигналов спектра ПМР приведены ниже:



ИК-спектр записывали на спектрометре “Bruker Vektor 22” (в таблетках KBr, концентрация 0.25%, $l = 1$ мм). Полосы основных характеристических колебаний в ИК-спектре (ν , см^{-1}): 3440, 2482 ($\text{OH}_{\text{шир}}$), 1683 (C=O), 1600 (C=N). Масс-спектр высокого разрешения получали на спектрометре Finnigan MAT 8200. Масс-спектр (m/z): вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{--M}^+$ 410.2200, найдено 410.2180.

Пленки гидроксамовой кислоты **1** и солей кадмия, европия, свинца и меди получали методом Ленгмюра–Блоджетт. Для формирования монослоев вещество (3×10^{-4} М) растворяли в хлороформе, четыреххлористом углероде, толуоле и наносили на поверхность деионизованной воды, фильтруемой через мембраны 0.2 мкм. Перенос монослоя на твердые подложки осуществляли по Y-типу при постоянном поверхностном давлении $\pi = 19$ мН/м и температуре 20°C. В качестве подложек использовались кремниевые и кварцевые пластины. Кремниевые пластины предварительно обезжиривали в толуоле и кипятили в растворе $\text{HCl--H}_2\text{O}_2$ (в соотношении 1:100). Для удаления естественного оксида кремния пластины обрабатывали концентрированной плавиковой кислотой. Для дополнительной гидрофобизации поверхности кварцевых пластин их выдерживали в гексаметилдисилазане в течение 10–15 мин.

Для изучения поведения монослоев гидроксамовой кислоты **1** готовили растворы в хлороформе, толуоле, CCl_4 . Каждый из растворов разделяли на три части: одну часть подвергали облучению дневным светом, другую выдерживали в темноте в течение 2 мес., третья – представляла собой свежий раствор. Изотермы снимали на поверхности воды и на растворах солей: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, CuAc_2 , CdCl_2 .

ИК-спектры ЛБ-пленок гидроксамовой кислоты и ее солей записывали на ИК-спектрометре

Bruker IFS-113 v в диапазоне 400–5000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Для исследования спектров поглощения растворов в УФ и видимой области приготавливали растворы гидроксамовой кислоты (10^{-4} М) в этаноле, хлороформе и четыреххлористом углероде. Для каждого раствора снимали спектры: свежего раствора, растворов после облучения вольфрамовой лампой мощностью 60 Вт с расстояния 20 см в течение 1, 3 и 5 ч после приготовления. Спектры поглощения растворов гидроксамовой кислоты регистрировали на спектрометре HP Agilent 8453, спектры поглощения пленок гидроксамовой кислоты и ее солей – на спектрометре Shimadzu. Спектры поглощения снимали в диапазоне длин волн 200–1200 нм.

Структуру пленок исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния при отражении от поверхности пленки на малоугловом дифрактометре с позиционно чувствительным детектором АМУР-К (рентгеновская трубка БСВ-22 с медным анодом и никелевым фильтром, с напряжением на трубке 30 кВ) с угловым разрешением детектора 0.02 град. Морфологию поверхности ЛБ пленок исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа SOCVER-PRO NT MDT в полуконтактном режиме.

Оптические характеристики пленки измеряли на эллипсометре ЛЭФ-3М с рабочей длиной волны лазера 632.8 нм при углах падения луча на образец 60, 65 и 70°. Параметры пленок (d – толщина, n – показатель преломления) определяли решением многоугловой обратной задачи эллипсометрии в рамках модели однослойной пленки на изотропной кремниевой подложке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изотермы сжатия монослоев гидроксамовой кислоты **1** на поверхности воды и раствора CdCl_2 . Давление коллапса монослоя, нанесенного из свежеприготовленных растворов, составляет ~50–55 мН/м, при этом площадь на молекулу $\approx 32 \text{ \AA}^2$ (кривые 1, 7). После выдержки раствора в темноте изотермы сжатия монослоя смещаются в области больших площадей на молекулу и составляют ~50–55 $\text{ \AA}^2$ (кривые 2, 8). Изотерма сжатия монослоя, нанесенного из свежеприготовленного раствора гидроксамовой кислоты **1** в толуоле, характеризуется давлением коллапса ~40 мН/м и площадью на молекулу ~32 $\text{ \AA}^2$.

Существенно изменяется вид изотермы сжатия монослоев после выдержки растворов на свету – уменьшается давление коллапса и увеличивается площадь на молекулу до 55 $\text{ \AA}^2$ (кривая 3). Для получения изотермы 4 гидроксамовую кислоту **1** сначала растворяли в хлороформе, затем испаряли растворитель (процесс испарения проис-

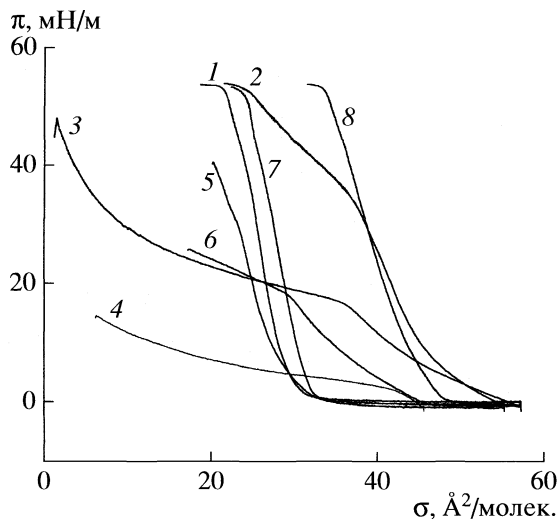


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев гидроксамовой кислоты **1** на воде (1–6) и на растворе CdCl_2 (7, 8); растворы кислоты **1** в хлороформе (1–4, 7, 8) и толуоле (5, 6); 1, 5, 7 – свежий раствор, 2, 6, 8 – выдержанный в темноте, 3 – выдержанный на свету, 4 – после испарения на свету.

ходил 5–6 ч при доступе дневного света) и вновь растворяли в хлороформе. Изотермы сжатия монослоев гидроксамовой кислоты на поверхности растворов солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, CuAc_2 аналогичны изотермам для раствора CdCl_2 (кривые 7, 8).

Анализ изотерм сжатия монослоев гидроксамовой кислоты **1** выявил следующие закономерности: изотермы монослоев, нанесенных из свежеприготовленных растворов, соответствуют конденсированному состоянию монослоя на поверхности раздела фаз. Для растворов, хранившихся в темноте и выдержанных на свету, характерно увеличение площади на молекулу в монослой в ~2 раза и уменьшение давления коллапса. Кривые 2 и 6 отражают переход монослоя в жидко-растянутое состояние. Кривая 4 не соответствует ни конденсированному, ни жидко-растянутому состоянию. Кроме того, на поверхности растворов солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, CuAc_2 , CdCl_2 монослой гидроксамовой кислоты **1** отличается большей стабильностью (кривая 8), чем на поверхности воды (кривая 2). Все описанные изменения в поведении монослоев гидроксамовой кислоты **1** после выдержки раствора в темноте или на свету сопровождаются прекращением переноса вещества на твердую подложку.

На рис. 2 приведены спектры поглощения в УФ- и видимой области свежеприготовленного раствора гидроксамовой кислоты **1** (10^{-4} моль/л) в хлороформе, после 1 и 3 ч облучения вольфрамовой лампой. Спектр поглощения гидроксамовой кислоты **1** характеризуется двумя основными высокоинтенсивными пиками: А (240–245 нм) и В

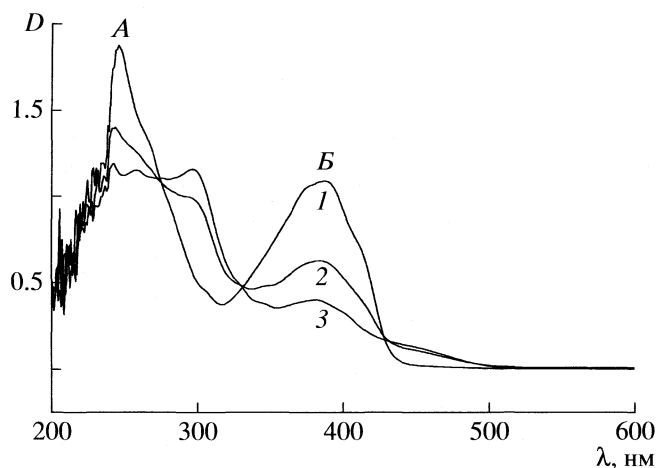
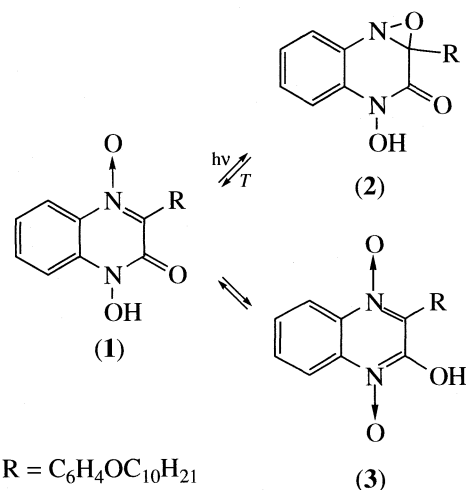


Рис. 2. Спектры поглощения раствора гидроксамовой кислоты **1** в хлороформе, свежеприготовленного (1) и после облучения вольфрамовой лампой в течение 1 (2) и 3 ч (3).

(390 нм). Облучение растворов вольфрамовой лампой приводит к падению интенсивностей пиков А и В и появлению пика при 300 нм. Для сравнения сняты также спектры поглощения гидроксамовой кислоты, растворенной в этаноле и CCl_4 . Основные особенности спектров совпадают с характеристиками спектра на рис. 2. Фотохимические изменения в растворах протекают в течение 3–5 ч независимо от вида растворителя.

Схема фото- и термохимического превращения гидроксамовой кислоты приведена ниже:



Попытка препаративного получения продукта фотохимического превращения соединения **1** при облучении вольфрамовой лампой при концентрации 10^{-2} моль/л не привела к успеху. После 25 ч облучения была выделена большая часть исходного соединения **1** (>90%), что, видимо, связано с большой оптической плотностью образца. Образование окрашенного продукта наблюдалось только методом тонкослойной хроматографии, также

удалось зафиксировать спектр ПМР. Скорее всего, следует исключить фотохимическое образование оксазиридина **2** – продукта типичной для нитронов фотохимической реакции, так как продукт не дает характерной для оксазиридина реакции окисления KI. Кроме того, наблюдаемое нами превращение термически необратимо. В спектре ПМР продукта, как и в исходном соединении **1**, наблюдается дублетный сигнал соседнего с нитронной группой протона хиноксалинового кольца при 8.36 м.д., что свидетельствует о неизменности нитронной группы в реакции.

Возможно, что фотохимическая активация способствует изомеризации гидроксамовой группы в гидросинитронную (превращение **1** в **3**), и соединение **3** в большей степени склонно к образованию стабильных димеров на поверхности воды. Прекращение переноса монослоев на твердые подложки, вероятнее всего, можно объяснить фотохимической изомеризацией гидроксамовой кислоты **1**, приводящей к агрегации. Удвоение площади, приходящейся на структурную единицу, и уменьшение давление коллапса также может быть объяснено образованием водородно-связанных агрегатов (предположительно, димеров), которое, вероятно, сопровождается изменением положения молекул гидроксамовой кислоты в пространстве.

При анализе ИК-спектров гидроксамовых кислот авторами [14] было отмечено, что при переходе от твердого состояния к раствору частоты колебаний характеристических групп гидроксамовых кислот увеличиваются, но не достигают частот колебаний свободных карбонильных групп. Это позволило предположить существование в растворе внутримолекулярной водородной связи в молекулах гидроксамовой кислоты, так как частоты колебаний карбонила и OH-группы не меняются при изменении концентрации и при нагревании. Предполагается, что при изменении условий внутримолекулярная H-связь может заменяться на более прочную – межмолекулярную. Возможно также одновременное сосуществование в растворах ассоциатов различных типов, относительная концентрация которых меняется с температурой [1].

На рис. 3 приведены спектры поглощения ЛБ-пленок гидроксамовой кислоты **1**, полученных из разных растворителей. Для всех пленок спектры идентичны, позволяют выделить пики А при 243 нм со слабовыраженным плечом при 263 нм и расщепленный пик В с серией полос при 370, 390 и 410 нм. УФ-спектры ЛБ-пленок солей гидроксамовой кислоты также характеризуются двумя основными пиками А и В, однако пик В (390 нм) не имеет столь явного расщепления, но можно выделить плечо при 410 нм.

Спектры поглощения пленок гидроксамовой кислоты, полученные после облучения дневным светом, не отличаются от спектров, приведенных

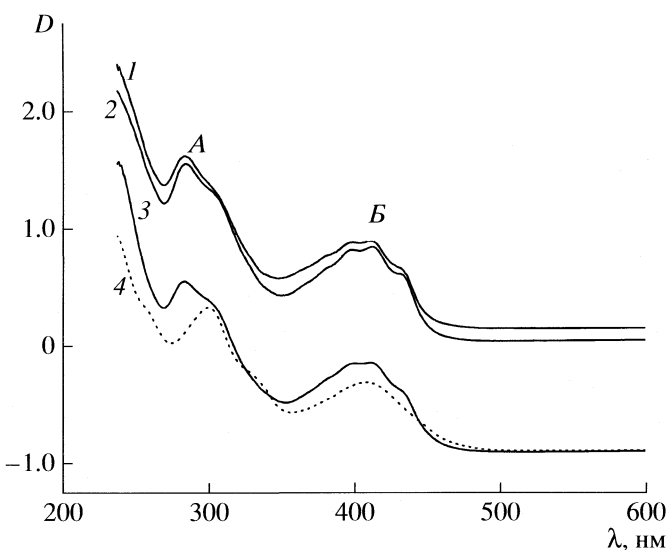


Рис. 3. Спектры поглощения ЛБ-пленок гидроксамовой кислоты **1** (1–3) и Cd-соли (4), нанесенных из хлороформа (1, 2) и CCl_4 (3), 2 – после выдержки на свету.

на рис. 3. Следовательно, изменение состояния гидроксамовой кислоты под воздействием света происходит только в растворах и не наблюдается в пленках.

Толщина монослоя в ЛБ-пленке гидроксамовой кислоты, определенная из эллипсометрических измерений, составляет ~ 20 Å, показатель преломления $n = 1.62$. Если принять во внимание, что длина углеводородной цепи в молекуле гидроксамовой кислоты ~ 12 – 13 Å, а “головная” часть молекулы ~ 7 Å, то можно заключить, что углеводородная цепь в монослое ориентирована вертикально к подложке. Толщина монослоя в пленках солей гидроксамовых кислот составляет также величину ~ 20 Å, кроме соли меди, для которой этот параметр составляет еще меньшую величину (~ 17 Å). Возможно, ориентация углеводородных цепей в пленках соли меди отклоняется от вертикального положения к подложке.

Отличие в поведении пленок солей меди проявляется и в ИК-спектрах. В ИК-спектрах пленок солей Cd, Pb, Eu гидроксамовой кислоты наблюдаются полосы поглощения в области 1500 – 1600 cm^{-1} , отвечающие колебанию кислотной группы, связанной с металлом, и по значению близкие к таковым для карбоновых кислот. В случае соли Cu полоса поглощения иона гидроксамата находится при 1525 cm^{-1} , а в карбоновых кислотах ей соответствует 1590 cm^{-1} . Такое смещение максимума поглощения, по-видимому, можно объяснить образованием хелатного бидентатного пятичленного комплекса при взаимодействии гидроксамовой кислоты с медью, который более устойчив, чем четырехчленный комплекс с карбоновой кис-

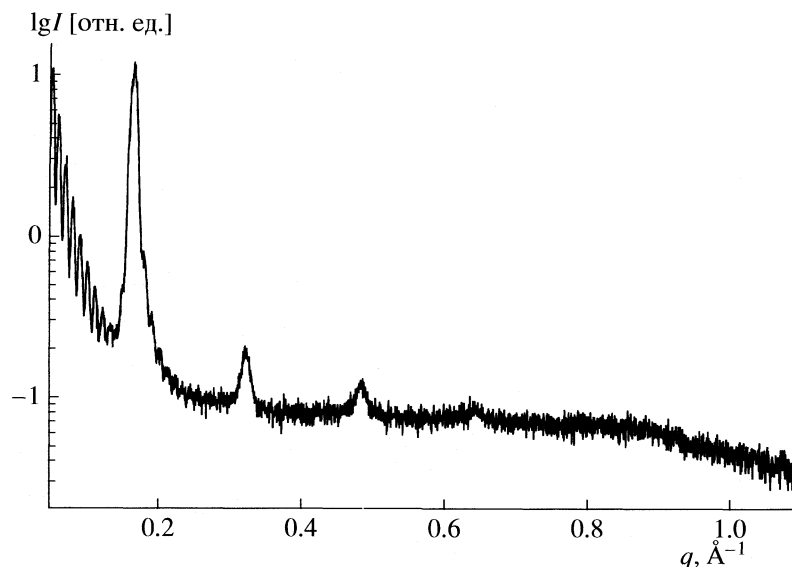


Рис. 4. Кривая рентгеновского рассеяния от ЛБ-пленки соли Cd гидроксамовой кислоты **1**; $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$.

лотой [8, 12]. Соли Cd, Pb, Eu гидроксамовой кислоты подобно карбоновым кислотам образуют четырехчленный бидентатный или монодентатный комплексы. В ИК-спектрах пленок гидроксамовой кислоты и ее солей регистрируется полосы поглощения при 1610–1620 и 1720–1730 см^{-1} , соответствующие характеристическим колебаниям (C=N) и (C=O) в молекуле кислоты [15].

На кривых рентгеновского рассеяния от поверхности ЛБ-пленки солей гидроксамовой кислоты **1** наблюдаются четкие брегговские рефлексы первого порядка, очень мало отличающиеся (на 1–3 Å) от периода слоевой упаковки гидроксамовой кислоты (рис. 4). Наличие осцилляций Киссига на участке спада интенсивности перед первым брегговским рефлексом указывает на достаточную гладкость поверхности пленки и может быть использовано для оценки общей толщины пленок. В то же время внутрислойная упаковка проявляется плохо. Только на кривой для

пленки Cd соли имеется четыре порядка брегговских рефлексов, что указывает на хорошую слоевую упаковку этой пленки и стабильность слоевого периода по всей толщине пленки (рис. 4). Для остальных пленок брегговские рефлексы выше первого порядка еле заметны или вообще исчезают. Такая картина более характерна для упаковки жидких кристаллов, когда в упаковке молекул соблюдается ближний порядок, но мала корреляция между отдельными слоями.

По кривым интенсивности рассеяния от образцов пленок гидроксамовой кислоты были рассчитаны данные о периодах слоевой упаковки соответствующих пленок, представленные в таблице. Следует отметить, что слоевой период чистой кислоты оказался даже немного больше, чем период соли, в то время как размеры атомов металлов составляют 2.5–3.5 Å. Возможно, что металл стехиометрически занимает такое положение, которое не увеличивает длину молекулы и даже чуть ее поджимает. Но при этом можно отметить, что по мере увеличения ионного радиуса металла в пленке, едва заметно растет и слоевой период. Данные о толщине монослоев гидроксамовой кислоты и ее солей, полученные с помощью эллипсометрических измерений, хорошо соотносятся с полученными методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Таким образом, молекулы солей в пленках ориентированы в направлении, перпендикулярном к подложке, причем наличие хорошего дальнего порядка в слоевой упаковке наблюдается только у пленок соли кадмия. Можно было бы также предположить, что Cd и Eu улучшают параллельную ориентацию молекул в слое (брегговский рефлекс для этих солей становится уже, чем для исходной

Слоевые периоды пленок гидроксамовой кислоты и солей Cu, Cd, Eu, Pb, измеренные рентгеновским (d_p) и эллипсометрическим (d_s) методами

Соли кислоты 1	$q_1, \text{\AA}^{-1}$	$d_p, \text{\AA}$	$d_s, \text{\AA}$	$r, \text{\AA}$
Cu	0.169	37.2	33	0.96
Cd	0.163	39.0	40	1.03
Eu	0.159	39.6	40	1.17
Pb	0.158	39.8	39	1.32
Кислота	0.1555	40.5	39.5	–

Обозначения: q_1 – первый брегговский рефлекс, r – ионный радиус металла.

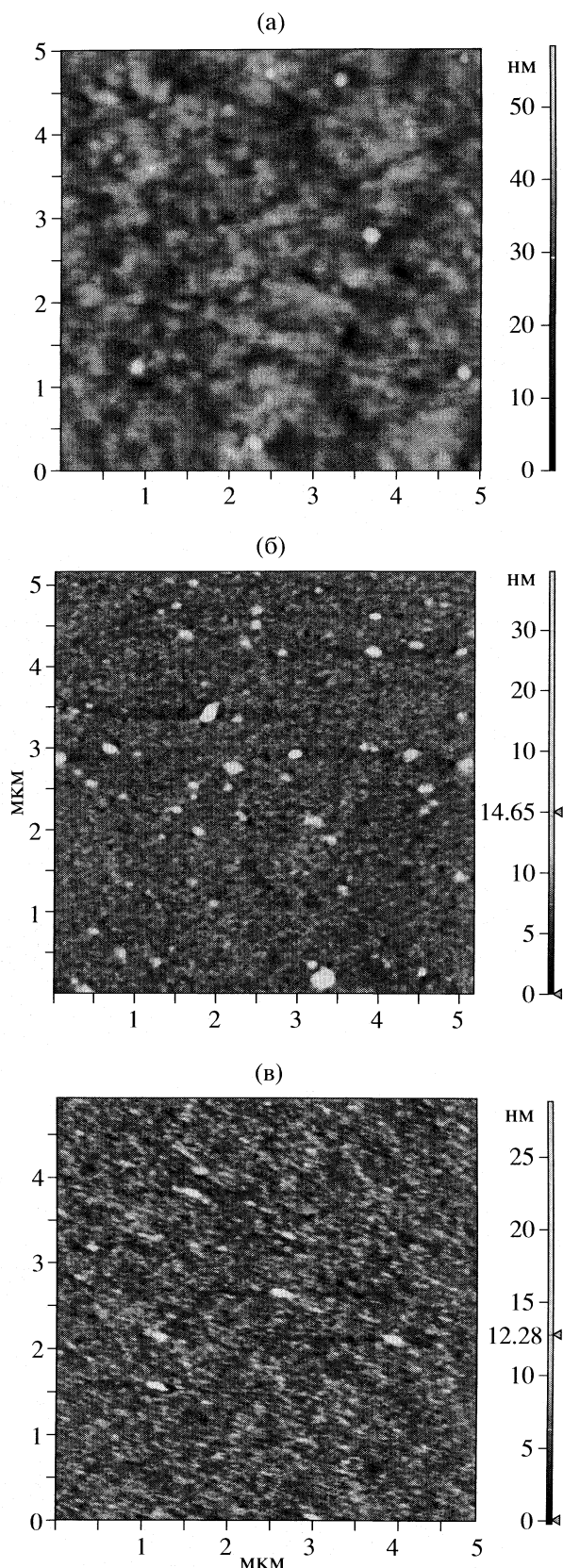


Рис. 5. АСМ-изображение ЛБ-пленки гидроксамовой кислоты **1**: а – гидроксамовая кислота, б – Cd-соль, в – Cu-соль.

кислоты), в то время как для Cu и Pb заметен только первый рефлекс, да и он уширяется даже больше, чем для пленки исходной кислоты.

На рис. 5 представлены снимки, полученные с помощью атомно-силового микроскопа. Структуры поверхности гидроксамовых кислот, полученных из разных растворителей, идентичны друг другу (рис. 5а). Структура поверхности пленки Cd и Eu солей гидроксамовой кислоты **1** обнаруживает сходные черты и отличается от характера поверхностей Cu и Pb солей (рис. 5б, в). Идентичный характер поверхности Cd- и Eu-солей свидетельствует в пользу предположения о том, что Cd и Eu, возможно, улучшают параллельную ориентацию молекул в слое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что гидроксамовая кислота **1** и ее соли, обладая свойством амфифильности, образуют стабильный монослой на границе раздела фаз вода–воздух и вследствие этого могут быть перенесены на твердую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт. Такой перенос возможен только из свежеприготовленных растворов гидроксамовой кислоты. Длительное хранение, а также воздействие света приводят к изменениям в растворах, препятствующим переносу вещества на подложки. Изменения, вероятнее всего, связаны с явлениями агрегации в растворах, происходящими в результате образования межмолекулярных связей между молекулами гидроксамовой кислоты. Возможно, что фотохимическая активация способствует изомеризации гидроксамовой группы в гидроксинитронную, и, вероятно, что такое соединение в большей степени склонно к образованию стабильных димеров. В пользу этого свидетельствует необратимость изменений в растворе. Изменение состояния гидроксамовой кислоты под воздействием света происходит только в растворах и не наблюдается в пленках.

Молекулы солей в пленках ориентированы в направлении перпендикулярном к подложке, причем наличие хорошего дальнего порядка в слоевой упаковке наблюдается только у пленок соли кадмия. Кроме того, Cd, вероятно, улучшает параллельную ориентацию молекул в слое.

Авторы выражают благодарность Н.Г. Семейкову за проведение АСМ-измерений.

Работа выполнена при поддержке СО РАН (интеграционный проект № 50).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жунгетиу Г.И., Артеменко А. И. // Гидроксамовые кислоты (N-гидроксиамиды) и их производные. Кишинев: Штиинца, 1986. С. 139.
2. Jain R., Chen D., White R.J. et al. // Curr. Med. Chem. 2005. V. 12. P. 1607.

3. Kouraklis G., Theocharis S. // *Oncol. Rep.* 2006. V. 15. P. 489.
4. Li Q., Da Silva M.F., Pombeiro A.J.L. // *Chemistry.* 2004. V. 10. P. 1456.
5. Mathis F. // *Bull Soc. Chim. France.* 1953. № 5. P. 9D.
6. Пилипенко А.Т., Зульфигаров О.С. // *Гидроксамовые кислоты.* М.: Наука, 1989.
7. Surova T., Ikanina T. // *Abstr. Intern. Congr. on Analytical Chemistry.* Moscow, 1997. P. 33.
8. Birus M., Gabricevric M., Kronja O. et al. // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. P. 4064.
9. Keszthelyi T., Paszti Z., Rigo T. // *J. Phys. Chem. B* 2006. V. 110. P. 8701.
10. Shaban A., Kalman E., Telegdi J. // *Electrochim. Acta* 1998. V. 43. P. 159.
11. Rigo T., Miko A., Telegdi J. et al. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. P. 51.
12. Folkers J.P., Gorman C.B., Laibinus P.E. et al. // *Langmuir.* 1995. V. 11. P. 813.
13. Хлесткин В.К., Мажукин Д.Г. // *Тез. молодежной науч. школы по органической химии.* Екатеринбург, 2000. С. 229.
14. Hacz D., Prevorsek D. // *Spectrochim. Acta.* 1957. V. 10. P. 38.
15. Yang J., Bremer P.J., Lamont I.L. et al. // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 10109.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.64:536.7

ТЕРМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ СОРБЦИИ ПАРОВ ПОЛИМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2009 г. С. Ф. Гребенников, Ю. С. Чулкова

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

E-mail: thvikm@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2008 г.

Проведен термодинамический и экспериментальный анализ термического коэффициента сорбции в энергетических и энтропийных полимерных системах.

Получение и применение полимерных материалов во многих случаях связано с взаимодействием их с водяным паром и парами растворителей в широком интервале температур. Применение азеотропных смесей в отделочно текстильном производстве, а также полимерных мембран для разделения органических веществ также требует температурной зависимости сорбции [1, 2]. Однако, существующие уравнения сорбции [3–5] паров полимерами (уравнения Флори–Хаггинса, Флори–Ренера, БЭТ, Линдстрема–Лаатикайнена и др.) не позволяют предсказать изменение сорбции с температурой. Тем же недостатком обладают и новые подходы к описанию полимерных систем, например [6, 7]. Попытка получить термическое уравнение сорбции из уравнения Линдстрема–Лаатикайнена, изложенная в работах [8, 9], привела к многоконстантному уравнению

Однако, в адсорбционных процессах чрезвычайно плодотворный результат получили М.М. Дубинин с сотр. [10] – термическое уравнение теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Метод М.М.Дубинина основан на анализе сорбционного равновесия через кривые плотности вероятности функции распределения Вейбулла при параметре (ранге) $n \geq 1$ и введении в виде функции сдвига [11] термического коэффициента адсорбции. Мы также использовали этот подход к процессам сорбции неинертных паров непористыми полимерами [12], собственно это процесс абсорбции паров в аморфных областях полимера [13]. При этом в отличие от адсорбентов ранг распределения Вейбулла оказался меньше 1 ($n < 1$). Температурную зависимость сорбции как в случае микропористых адсорбентов, так и в случае полимерных абсорбентов передает термический коэффициент сорбции α . В ТОЗМ α трактуют как коэффициент предельной сорбции [10], хотя легко показать, что в термическом уравнении сорб-

ции α должен быть постоянным вдоль всей изотермы сорбции

$$\alpha = (\partial \ln a / \partial T)_{\Delta \mu_1} \quad (1)$$

Кроме того, из общих термодинамических соображений в работе [14] показано, что коэффициент α связан с парциальной мольной энтропией сорбата $\Delta \bar{S}_1$, химическим потенциалом его $\Delta \mu_1$ и величиной сорбции a

$$\alpha = \left(\frac{\partial a}{\partial \Delta \mu_1} \right)_T \frac{\Delta \bar{S}_1}{a} \quad (2)$$

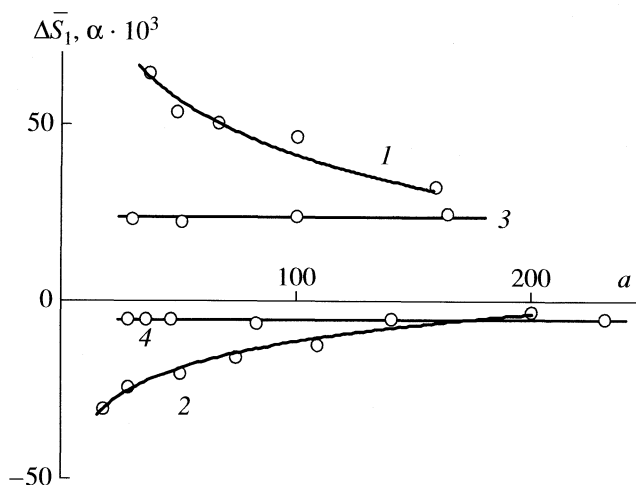
(знаки α и $\Delta \bar{S}_1$ всегда совпадают).

В отличие от адсорбентов в полимерных системах по классификации А.А. Тагер [3] самопроизвольный процесс абсорбции может сопровождаться:

- энергетическим взаимодействием $\Delta \bar{H}_1 < 0$, $\Delta \bar{S}_1 < 0$, $|\Delta \bar{H}_1| > |T \Delta \bar{S}_1|$, $\alpha < 0$;
- атермическим взаимодействием $\Delta \bar{H}_1 \approx 0$, $\Delta \bar{S}_1 > 0$;
- энтропийным взаимодействием $\Delta \bar{S}_1 > 0$, $|T \Delta \bar{S}_1| > |\Delta \bar{H}_1|$, $\alpha > 0$.

Наиболее сложный (для анализа) случай энергетического взаимодействия проанализирован в [14]. Это явление сопровождает все адсорбционные процессы и многие абсорбционные процессы в полимерных системах. В этом случае при относительном давлении $h = p/p_0 \rightarrow 0$, $\Delta \bar{S}_1 > 0$ ($\alpha > 0$), а с ростом величины сорбции переходит в отрицательную область ($\alpha < 0$); т.е. термический коэффициент сорбции с необходимостью изменяет знак в неопределенной области $h \rightarrow 0$, а далее остается отрицательным.

Близким к атермическому взаимодействию можно отнести случай сорбции воды полиметиленафенолами, здесь изотермы сорбции, измерен-



Изменения 1, 2 – энтропии ($\Delta\bar{S}_1$, Дж/(моль К)); 3, 4 – термического коэффициента сорбции (α , K^{-1}) вдоль изотермы сорбции (a , мг/г) n -додекана изотактическим полипропиленом (1, 3) и водяного пара вискозной нитью (2, 4).

ные при разных температурах, совпали [15]. С точки зрения расчетов это наиболее простой случай не требующий знания термического коэффициента сорбции. При энтропийных взаимодействиях $\Delta\bar{S}_1$ и α находятся в положительной области значений вдоль всей изотермы, и принципиально α может иметь постоянное значение.

В уравнении (2) величины $(\partial a / \partial \Delta\mu_1)_T$ и $\Delta\bar{S}_1$ являются функциями величины сорбции и определяются формой изотермы сорбции. Определим на сколько могут компенсировать друг друга эти параметры, чтобы термический коэффициент сорбции оставался постоянным вдоль изотермы сорбции. В ряде работ показана высокая описательная способность термического уравнения теоретико-вероятностной модели (ТВМ) сорбции паров полимерами [13, 16]. Последнее уравнение является аналогом уравнения ТОЗМ для полимерных систем. Абсорбция паров непористыми полимерами не является [3] процессом заполнения микропор, поэтому чтобы подчеркнуть резкое различие явлений адсорбции (ранг распределения Вейбулла $n \geq 2$) и абсорбции ($n < 1$) мы ввели аббревиатуру уравнения – ТВМ. Из этого уравнения достаточно просто может быть рассчитана частная производная $(\partial a / \partial \Delta\mu_1)_T$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уравнение ТВМ имеет вид

$$a = a_0 \exp[-(-\Delta\mu_1/E)^n + \alpha(T - T_0)], \quad (3)$$

где для полимерных систем $n < 1$, $\alpha \leq 0$; $a_0 = a$ при $T = T_0$ и $\Delta\mu_1 = 0$.

При $T = \text{const}$ из уравнения (3) следует

$$\Delta\mu_1 = -E \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{1/n}; \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial a} \right)_T = \frac{E}{an} \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{(1/n)-1}. \quad (5)$$

Полученное выражение подставим в уравнение (2):

$$\alpha = \Delta\bar{S}_1 n / \left[E \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{(1/n)-1} \right]. \quad (6)$$

Для энтропийных систем вдоль всей изотермы $\Delta\bar{S}_1 > 0$ и $\alpha > 0$. С увеличением величины сорбции энтропия сорбции понижается [14]. Знаменатель уравнения (6) также с увеличением величины сорбции уменьшается, так как при $n < 1$ величина $1/n - 1 > 0$, и может компенсировать убыль энтропии. Поэтому в таких системах принципиально термический коэффициент сорбции может иметь постоянную величину вдоль изотермы сорбции.

Для вычисления термического коэффициента и энтропии сорбции изотермы сорбции, измеренные при разных температурах, построены в координатах $a = f(\Delta\mu_1)$. Затем для расчета $\Delta\bar{S}_1 = -(\Delta\mu_1/\Delta T)_a$ сделаны сечения при $a_i = \text{const}$, а для вычисления $\alpha = (\Delta \ln a / \Delta T)_{\Delta\mu_1}$ – сечения при $\Delta\mu_1 = \text{const}$.

Типичное энтропийное взаимодействие наблюдается при сорбции n -додекана и n -нонилового спирта изотактическим полипропиленом, изученное в широком интервале температур в работах [17, 18]. Вычисленные нами величины $\Delta\bar{S}_1$ и α по приведенным в работе [17] изотермам приведены на рисунке. Энтропия сорбции и термический коэффициент имеют положительные значения вдоль большей части изотермы сорбции, термический коэффициент сохраняет удовлетворительное постоянство $\alpha = 0.024 \pm 0.002 K^{-1}$.

Энергетическое взаимодействие в полимерных системах встречается значительно чаще, это сорбция паров воды и полярных жидкостей гидратцеллюлозными, ацетатными, алифатическими и ароматическими полиамидами, белковыми и другими полимерами. В этом случае на большей части изотермы величины $\Delta\bar{S}_1$ и α остаются отрицательными [9]. Вероятно, область положительных величин $\Delta\bar{S}_1$ соответствует очень низким значениям сорбции ($p/p_0 \rightarrow 0$). В остальной области изотермы $\Delta\bar{S}_1 < 0$ и $\alpha < 0$, и абсолютная величина $|\Delta\bar{S}_1|$ снижается вдоль изотермы сорб-

Зависимость термического коэффициента сорбции ($-\alpha \times 10^3, \text{K}^{-1}$) водяного пара от температуры (в скобках приведены величины относительного давления p/p_0)

Образец	378 K (0.81)	383 K (0.68)	393 K (0.49)	403 K (0.36)	413 K (0.27)	$-\alpha_{\text{ср}} \times 10^3, \text{K}^{-1}$
Технические нити:						
ПВС (дегидратированное, 50%)		10.9	11.2	10.9	10.5	10.9
ПВС (термостабилизированное, 214°C)		6.0	6.2	4.9	4.5	5.4
Нитрон		2.4	2.7	1.9	1.8	2.2
СВМ		3.0	3.6	3.3	2.4	3.1
Анид (корд)	3.8	4.6	3.5	2.8	2.6	3.5
Вязкозный корд	3.4	3.9	4.1	4.1	5.3	4.3
Хлопок (корд)		3.6	3.6	3.7	3.9	3.7
Шерстяная ткань (обработанная ПЭИ)	6.3	5.8	4.6	3.6	4.3	5.2
Ионообменные волокна:						
ПАН, омыленный ГКЖ, Н-форма		12.8	11.9	8.7	6.8	9.8
ПАН, омыленный ГКЖ, Na-форма		0.4	0.8	0.6	0.9	0.7
ПАН, омыленный ГКЖ, структурированный гидразингидратом, Н-форма		6.5	4.6	4.0	6.1	5.3
ВИОН КН-1, Na-форма	13.6	11.1	10.2	10.9	12.5	11.7
ВИОН КН-2, Na-форма		15.4	14.4	14.3	17.6	15.4
ВИОН АН-1		1.3	1.4	1.2		1.3

ции [9] и это может быть скомпенсировано уменьшением величины $\ln(a_0/a)$ в уравнении (6), а термический коэффициент может остаться постоянным вдоль большей части изотермы сорбции. Подтверждением этого является сорбция водяного пара вязкозной нитью (см. рисунок). Вычисления осуществлены по изотермам сорбции, приведенным в [19], в интервале температур 303–363 К.

Таким образом, величина термического коэффициента сорбции принципиально может оставаться постоянной вдоль изотермы сорбции, а также при изменении температуры, а это чрезвычайно важно, так как любое термическое уравнение сорбции требует постоянства α .

Чтобы проверить границы постоянства термического коэффициента мы измерили изобары сорбции водяного пара ($p = 101.3 \text{ кПа}$) в интервале температур 378–413 К и $p/p_0 = 0.27$ –0.81. Для этого термический коэффициент вычисляли непосредственно из уравнения (3):

$$\alpha = \frac{\ln(a/a_0) + (-\Delta\mu_1/E)^n}{T - T_0}.$$

Константы уравнения a_0 , E , n рассчитаны из изотерм сорбции водяного пара $T_0 = 293 \text{ К}$. Результаты вычислений приведены в таблице.

Для технических нитей и ионообменных волокнистых материалов термический коэффициент сорбции в удовлетворительном приближении

сохраняет постоянство в широком интервале температур и концентрации водяного пара.

Таким образом, теоретическое рассмотрение взаимосвязи термического коэффициента сорбции и термодинамических функций процесса в полимерных системах показало, что постоянство термического коэффициента вдоль изотермы сорбции это приближенное свойство. Однако рассмотрение экспериментальных данных для энтропийных и энергетических систем показало, что термический коэффициент сорбции может оставаться постоянным вдоль большей части изотермы и изобары сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Ugomori T., Wang Y. и et al. // J. Polymer Sci: Part B: Polymer Phys. 2000. V. 38. P. 1800.
2. Wang P., Schneider S., Sung N. // J. Appl. Polymer Sci. 1999. V. 71. P. 1525.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544с.
4. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 231с.
5. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
6. Твардовский А.В., Яковлев В.Ю. // Инженерно-физический журн. 2002. Т. 75. № 3. С. 122.

7. Романкевич О.В. // Современные волокнистые материалы, перспективы получения и использования. Сб. научн. тр. СПб.: СПГУТД, 2007. С. 89.
8. Ключев Л.Е., Гребенников С.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2053.
9. Ключев Л.Е., Гребенников С.Ф. // Там же. 1998. Т. 72. № 3. С. 327.
10. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАНЗ, 1972. 127 с.
11. Weibull W. A Statistical Theory of the Strength of Materials. Stockholm: Generalstabens. 1939. 45 p.
12. Гребенников С.Ф., Кынин А.Т. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 10. С. 2299.
13. Михеев Ю.А., Заиков Г.Е. // Высокомолекулярные соединения. 1999. Т. А41. № 5. С. 852.
14. Якубов Т.С., Ключев Л.Е., Гребенников С.Ф. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 706.
15. Тростанская Е.Б., Бельник А.Р. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1970. Т. А12. № 8. С. 1778.
16. Гребенников С.Ф., Кынин А.Т., Зайцева Е.И., Чулкова Ю.С. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 12. С. 2035.
17. Павлюченко Г.М., Гатовская Т.В., Каргин В.А. // Высокомолекулярные соединения. 1965. Т. 7. № 12. С. 2140.
18. Павлюченко Г.М., Гатовская Т.В., Каргин В.А. // Там же. 1965. Т. 7. № 4. С. 647.
19. Jeffries R. // J. Text. Inst. 1960. Т. 50. № 11. Р. 441.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

НАРУШЕНИЕ НОРМАЛЬНОГО *орто/пара*-ОТНОШЕНИЯ (3 : 1) ВОДЫ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ

© 2009 г. П. О. Капралов, В. Г. Артёмов, А. М. Макуренков, В. И. Тихонов, А. А. Волков

Российская академия наук, Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Москва

E-mail: vartemov@bk.ru

Поступила в редакцию 08.04.2008 г.

Методом спектрально-селективного детектирования *орто*- и *пара*-молекул воды при пропускании водяного пара через колонку с нанопористым полимерным адсорбентом зарегистрировано отклонение *орто/пара*-отношения от нормального значения (3:1). Предположено, что эффект связан с нестационарностью динамики сорбции, т.е. с неравновесностью хроматографии. В рамках этой модели показано, что фактором спиновой *орто/пара*-селективности является паразитный для идеальной равновесной хроматографии процесс медленной и неодинаковой диффузии спин-изомеров водных молекул внутри адсорбента.

Малоизученным свойством воды остается ее спиновая изомерия – способность молекулы H_2O существовать в двух формах, отличающихся ориентацией ядерных спинов атомов водорода. Подобно молекуле водорода H_2 молекула воды содержит два протона, спины которых, согласно квантовой механике, ориентированы либо однонаправленно (*орто*-молекула), либо разнонаправленно (*пара*-молекула) [1]. Термодинамическая вероятность реализации *орто*-молекул в 3 раза выше, чем *пара*-молекул. При нормальных условиях (в высокотемпературном пределе) водяной пар на три четверти состоит из *орто*-молекул и на четверть – из *пара*-молекул (нормальное отношение *орто/пара* (О/П) 3:1). Взаимные *орто/пара*-превращения молекул маловероятны, поэтому водяной пар в прямом смысле является двухкомпонентной смесью *орто*- и *пара*-молекул. Теоретически не запрещено разделение этой смеси на спиновые компоненты. Для водорода такое разделение уже давно достигнуто [2]. Для воды этот вопрос остается неизученным. В большинстве известных монографий и обзоров по воде о спиновой изомерии даже не упоминается.

В 80-х годах в экспериментах с газодинамическим лазером было замечено различие в поведении *орто*- и *пара*-молекул при конденсации воды на адсорбентах различной природы [3–5]. Для диагностики воды на *орто/пара*-состав использовалась лабораторная техника субмиллиметровой спектроскопии лампы обратной волны (ЛОВ). Через несколько лет результаты [3–5] качественно подтвердились в работах [6–8], выполненных по хроматографической методике с использованием усовершенствованного ЛОВ-спектрометра.

Неудачной оказалась попытка воспроизвести результаты [3–8] методом стандартной ИК-фу-

рье-спектроскопии [9]. Авторы [9] усомнились в достоверности результатов [3–8] и вообще в возможности добиться нарушения О/П-отношения в воде адсорбционными методами. В работе [10] теоретически обоснована невозможность реализации эффектов, полученных в [3–8]. Положительные результаты по О/П-разделению дает диодная лазерная спектроскопия (ДЛС), с помощью которой в разных лабораториях удается наблюдать слабые различия в поведении *орто*- и *пара*-молекул водяного пара при просачивании его сквозь адсорбент [11, 12]. В целом проблема наблюдения эффекта разделения воды на спиновые изомеры остается остро дискуссионной и требует дальнейшего развития диагностических методов и накопления экспериментальных фактов.

В настоящей работе мы описываем эксперимент по нарушению нормального О/П-отношения (3:1) в водяном паре методом динамической сорбции и анализируем результат в рамках кинетической модели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По замыслу эксперимент совпадает с описанным в [6, 7]: водяной пар с нормальным О/П-отношением при комнатной температуре пропускается сквозь колонку с пористым адсорбентом и анализируется на выходе на *орто/пара*-состав. Подбором газодинамических параметров транспортировки пара создаются условия, при которых О/П-отношение выходящего пара отклоняется от нормального.

На рис. 1 представлена схема эксперимента. Установка состоит из двух самостоятельных частей – вакуумной системы и ЛОВ-спектрометра. В вакуумной системе осуществляется непрерыв-

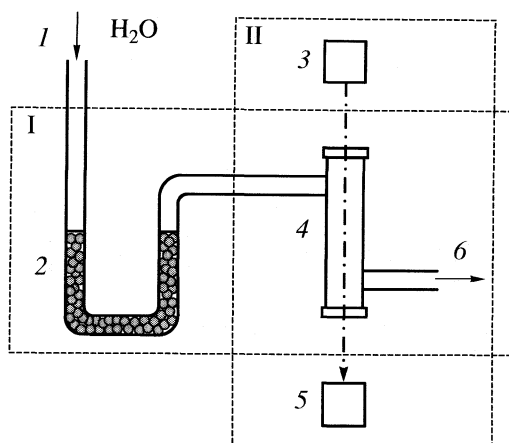


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: I – вакуумная система, II – ЛОВ-спектрометр, 1 – ввод газа-носителя и водяного пара, 2 – адсорбционная колонка, 3 – ЛОВ-генератор излучения, 4 – измерительная кювета, 5 – приемник излучения, 6 – откачка.

ная прогонка газа-носителя (аргона или азота) сквозь две последовательно соединенные стеклянные трубки – колонку, наполненную адсорбентом (~0.5 мм шариками сверхсшитого полистирола MN-200 [13] или медицинского активированного угля ФАС-Э) и оптическую цилиндрическую кювету с плоскими торцами для ввода и вывода зондирующего излучения. Длины колонки и оптической кюветы – 180 и 15 см, диаметры – 10 и 30 мм соответственно. Расход и давление прокачиваемого газа-носителя регулируются тefлоновыми кранами и натекателями. Давление газа носителя измеряется манометрами – электронным и образцовым. В отличие от обычной газохроматографической системы, движение газа-носителя обеспечивается не избыточным давлением на входе в колонку, а вакуумом на выходе из детектора.

О/П-диагностика осуществляется методом количественной молекулярной спектроскопии [14]. Водяной пар вводится в поток газа-носителя на входе в колонку с адсорбентом. Для этого пар отбирается из резервуара с дистиллированной водой и подмешивается к потоку газа-носителя. Молекулы воды, вышедшие из колонки вместе с газом-носителем, попадают в оптическую кювету для О/П-диагностики. Газовая смесь в оптической кювете просвечивается излучением, настроенным по частоте на дублет близкорасположенных линий поглощения *орто*- и *пара*-молекул. Для зондирования используется излучение лампы обратной волны (ЛОВ). На частотах вблизи 1 ТГц в интервале 60 ГГц (2 см⁻¹) за 20 с записывается спектр коэффициента пропускания $T(\nu)$ из двух линий по 100 точек в каждой с разрешением 3×10^{-4} см⁻¹. Линии поглощения соответствуют квантовым переходам $3_{03}-3_{12}$ и $0_{00}-1_{11}$ во вращательных спектрах

орто- и *пара*-молекул воды. Из спектра $T(\nu)$ рассчитывается коэффициент поглощения $I(\nu)$:

$$I(\nu) = -\ln[T(\nu)]/L,$$

где L – длина кюветы, и в реальном масштабе времени аппроксимируется методом наименьших квадратов двумя независимыми лоренцианами:

$$I(\nu) = Sg(\nu),$$

где $S = nB\sigma$ – сила осциллятора (интегральная интенсивность линии), n – концентрация поглощающих *орто*- и *пара*-молекул в зондируемом газе, B – зависящий от температуры больцмановский фактор, σ – сечение рассеяния, $g(\omega)$ – резонансная форма:

$$g(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\Delta\nu)^2},$$

где ν_0 и $\Delta\nu$ – частота и полуширина линии поглощения соответственно. В предположении, что величины σ и B в процессе эксперимента остаются неизменными, их произведение в выражении для S – просто коэффициент пропорциональности. Он определяется калибровочным измерением дублета в свободной от адсорбента кювете при равновесном О/П-отношении (3:1). Путем подгонки лоренцианов к профилю каждой из двух линий определяются концентрации (n_o и n_p *орто*- и *пара*-молекул) или соответствующие парциальные давления (p_o и p_p). Типичные записи спектров представлены на рис. 2.

Параметры спектрального О/П-дублета измерялись в процессе прохождения через оптическую кювету водяного пара, пропущенного сквозь адсорбционную колонку. Водяной пар напускался в колонку дозами, времена напуска варьировались от 0.5 до нескольких минут. Измерения проводились в варьируемых газодинамических условиях: при разных давлениях и расходах газа-носителя, на разных адсорбентах.

На рис. 3 показана схема прохождения водного импульса через колонку и производимый им сигнал поглощения в оптической кювете. Представлена часть газотранспортной системы установки (секторы I, II и III) с адсорбционной колонкой в центре (сектор II). Слева направо непрерывно подается газ-носитель. Типичные скорости его движения сквозь колонку очень высоки (1–4 м/с, расход до 4 л/мин). П-образный по времени импульс водяного пара создается в транспортном канале I и быстро со скоростью газа-носителя накапливается в адсорбенте на передней грани колонки. Этот водяной концентрационный пик, увлекаемый газом-носителем, распространяется по колонке, как показано в секторе II (профили 2, 3 и 4). За счет диффузии в газе-носителе и в гранулах сорбента пик уширяется. На переднем фронте он в первом приближении имеет гауссову форму. Скорость раз-

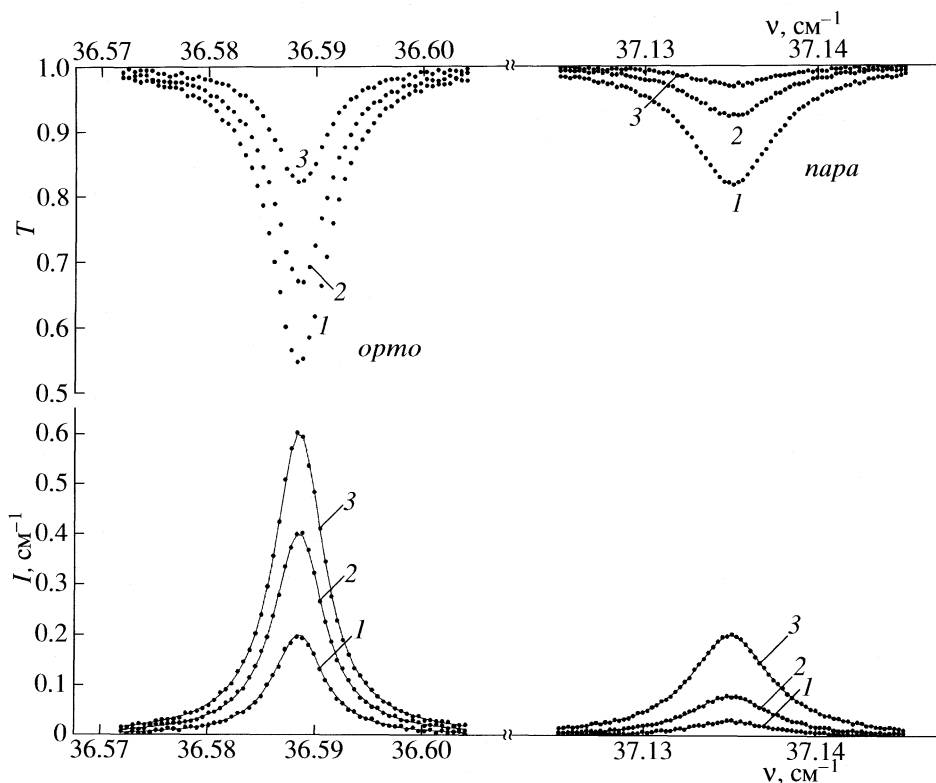


Рис. 2. Пример спектральной регистрации водных молекул в оптической кювете; T – пропускание (интенсивность сигнала на приемнике) в зависимости от частоты зондирующего излучения; орто/пара-дублет регистрируется за один скан; давление водяного пара: 1 – 0.035, 2 – 0.062, 3 – 0.105 Торр.

Внизу – рассчитанные из верхних спектров спектры коэффициента поглощения (точки) и подогаанные к ним модельные лоренцианы (линии).

мытия растет по ходу движения вследствие монотонного уменьшения давления газа-носителя.

Гауссовы кривые в секторе II показаны только для газового пространства колонки. Большое количество молекул воды одновременно находится на адсорбенте в силу его высокой пористости и адсорбционной активности. Прохождение импульса происходит в условиях интенсивного межфазного переноса молекул воды из подвижного газа-носителя на неподвижный адсорбент и обратно. Процесс обмена осуществляется достаточно быстро так, что в каждом сечении колонки концентрация молекул воды на адсорбенте совпадает с точностью до множителя с их концентрацией в газовой фазе. Пространственный импульс по достижении выходного торца колонки L становится доступным для регистрации лазерным излучением. В секторе III представлена выходная кривая временного изменения концентрации молекул воды в сечении L .

Таким образом, исходный П-образный водяной импульс $I^I(t)$ (сектор I) преобразуется адсорбционной колонкой в размытую по времени колоколообразную выходную кривую $I^{III}(t)$ (сектор III). Картина прохождения импульса внутри колонки – предпо-

лагаемая, экспериментально контролируются входной импульс и выходная кривая. Форма выходной кривой $I^{III}(t)$ зависит от газодинамических условий эксперимента. Площади входного импульса и выходной кривой в координатах I и $y = ut$, где u – скорость газа носителя, в секторах I и III одинаковы. Сигнал выходной кривой $I^{III}(t)$, регистрируемый по спектральной орто-линии $I_o^{III}(t)$, в 3 раза больше сигнала $I^{III}(t)$, регистрируемого по спектральной пара-линии $I_p^{III}(t)$. В отсутствие разделения спин-изомеров при умножении выходной кривой $I_p^{III}(t)$ на 3, контуры выходных орто- и пара-кривых совпадают: в пределах погрешности измерений ($\sim 3\%$); отношение $S(t)$ для кривых $I_o^{III}(t)/3$ и $I_p^{III}(t)$ равно единице.

Главный результат эксперимента состоит в обнаружении газодинамических условий, при которых выходные орто- и пара-кривые на фронтах расходятся: регистрируется несовпадение орто- и пара-кривых, выходящее за рамки погрешности измерений. Передний и задний фронты импульсов оказываются О/П-расщепленными. Зависимость $S(t)$ на краях отклоняется от 3, что

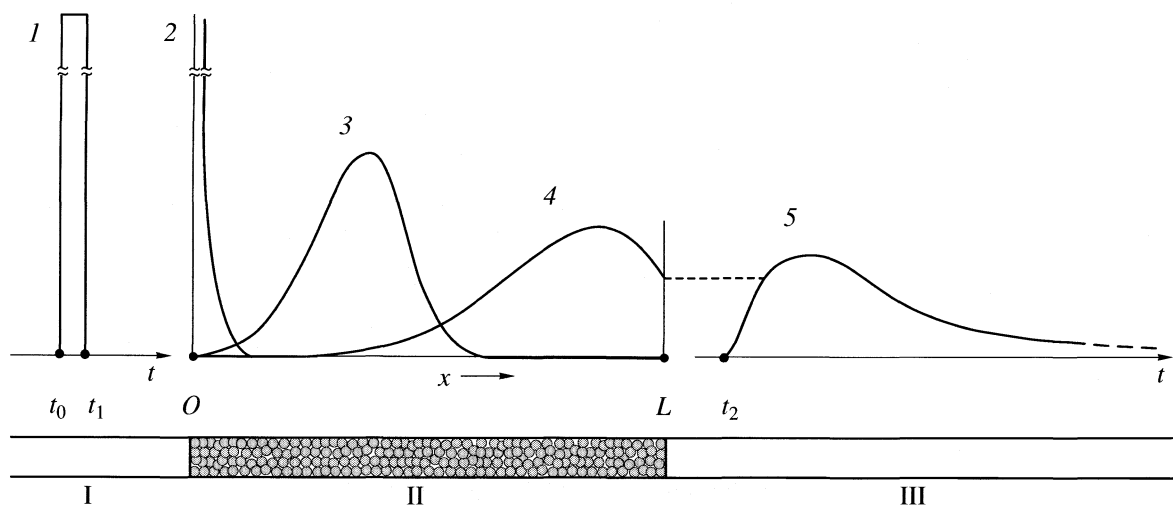


Рис. 3. Схема прохождения порции водяного пара через адсорбционную колонку; I и III – секции газопровода, свободные от адсорбента; II – трубка, заполненная адсорбентом (колонка); 1 – П-образный импульс водяного пара длительностью $t = t_1 - t_0$ с амплитудой 20 Торр; 2 – тот же импульс, локализованный на переднем торце колонки; 3 – пространственное распределение водных молекул в импульсе по мере его движения по колонке (слева направо); 4 – импульс на выходе из колонки, дающий сигнал в оптической кювете; 5 – сигнал в оптической кювете в зависимости от времени (выходная кривая).

устойчиво воспроизводится при повторных измерениях в неизменных газодинамических условиях. Типичная кривая $S(t)$ выглядит так, как показано на рис. 4. Нелинейные участки кривой $S(t)$ соответствуют *орто*-обогащению переднего фронта импульса и *пара*-обогащению его хвоста. Характерно, что эффект О/П-разделения обнаруживается только на самых краях кривой $S(t)$

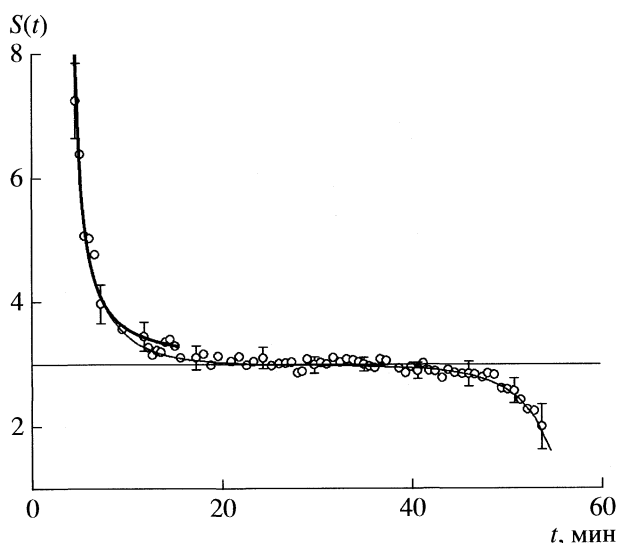


Рис. 4. Отношение выходных кривых (5 на рис. 3), снятых отдельно для *орто*- и *пара*-молекул. Эффект О/П-разделения – отклонение О/П-отношения от значения 3. Точки – эксперимент, толстая и тонкая линии – модельное описание с использованием формул соответственно (1) и (4) с параметрами из таблицы.

при давлениях водяного пара ниже 1 Торр. Попытки усилить эффект, перевести его в область более высоких давлений к успеху не приводят. Прошедший колонку с адсорбентом импульс воды всегда оказывается скорее О/П-расщепленным в начале и конце зоны, нежели О/П-раздвоенным в ее центральной части. Центральная часть контура всегда одинакова для *пара*- и *орто*-компонентов. Кривая разделения $S(t)$ в средней части имеет хорошо выраженное плато.

Строго определить область существования эффекта на поле газодинамических параметров не удастся в силу многопараметричности эксперимента и принципиальной изменяемости параметров в процессе повторных напусков пара в колонку. Общие закономерности О/П-разделения, однако, выражены вполне определенно: отклонения давлений *орто*- и *пара*-компонентов от усредненной по обоим компонентам выходной кривой пропорциональны отношению временной производной среднего давления к величине самого давления. Экспериментальная кривая с хорошей точностью аппроксимируется эмпирическим выражением:

$$S(t) = \frac{p + A \dot{p}/p}{p - A \dot{p}/p}, \quad (1)$$

где A – подгоночная константа. Сравнение этой зависимости с экспериментом дано на рис. 4 тонкой сплошной кривой. Полученный результат качественно согласуется с опубликованным ранее в работах [6, 7], где наблюдалось сильное *орто*-обогащение переднего фронта порции водяного пара и менее выраженное *пара*-обогащение кон-

ца зоны при ее прохождении через адсорбционную колонку.

МОДЕЛЬ

Описанный эксперимент относится к разряду динамических, связанных с изменением давления исследуемой газовой смеси во времени [15]. Полученные экспериментальные кривые $I_{o,p}(t)$ и $S(t)$, отражающие газодинамическую ситуацию в газовых зазорах между шариками адсорбента (далее – порах колонки), мы промоделировали стандартным кинетическим уравнением, связывающим величину изменения давления p с величинами встречных потоков водных молекул – из газовой фазы в адсорбент и обратно:

$$Vdn(t)/dt = -Vk_1n(t) + Sk_2\sigma(t), \quad (2)$$

где $n = p/kT$ – концентрация молекул воды в газе между шариками, T – температура, V и S – объем и площадь поверхности отдельной поры, σ – плотность покрытия поверхности адсорбента молекулами воды, k_1 и k_2 – кинетические коэффициенты.

Релаксационное уравнение (2) дает связь времени установления равновесия между газом и адсорбентом (τ – время релаксации) с кинетическими коэффициентами: $1/\tau = k_1 + k_2$. В равновесном случае $dn(t)/dt = 0$, откуда следует, что

$$S\sigma/Vp = k_1/k_2 = K, \quad (3)$$

где K – константа распределения водяного пара между газовой фазой и адсорбентом.

При низких давлениях и высокой пористости адсорбента значение $K \gg 1$. Для всех вариантов наших измерений сравнение входного импульса $I^I(y)$ и выходной кривой $I^{III}(y)$ дает $K > 10$. Для проведения числовых расчетов моделируем передний фронт гауссиана – временное изменение давления в колонке на начальном этапе развития водяного импульса – квадратичной формой $n(t) = n_0t^2$. Вследствие больших значений K (молекулы воды мгновенно в подавляющем большинстве попадают на адсорбент) для упрощения относим все количество распространяющейся в колонке воды к адсорбенту, поэтому в (1) полагаем $S\sigma(t) = n_0t^2$.

Интегрирование (2) по времени t и координате x в предположении $x(t) = ut$ приводит к результату:

$$n(t) = \frac{n_0}{K} \times [t^2 + 2t(L/u - 1/k_1) - 2/k_1^2 e^{-k_1 L/u} (1 - e^{k_1 t})], \quad (4)$$

где u – средняя скорость поступательного движения молекул воды в колонке, L – длина колонки. При выводе мы ограничились бесконечным в пространстве гауссиан минимальным значением, которое получили из условия, что выходная кривая (отличный от нуля сигнал) появляется не одно-

временно с подачей воды на вход, а только через время L/u .

Два параметра в (4) – константа равновесия K и скоростная константа k_1 (вместе с ней, в соответствии с (2), и k_2) – могут быть разными для орто- и пара-молекул. Различие K для орто- и пара-молекул воды предполагало бы разные скорости перемещения этих молекул по колонке. Различие скоростей соответственно вело бы к расщеплению сигнала в измерительной кювете на два разделенных по времени хроматографических пика. Такого результата, как отмечалось выше, в нашем эксперименте ни при каких обстоятельствах не наблюдалось. Важно еще и то, что разные K предполагают в состоянии равновесия разные парциальные давления газовых орто- и пара-компонентов над поверхностью адсорбента. Следствием этого могли бы быть специфические аномалии термодинамических свойств водяного пара, указаний на которые, однако, сегодня не существует. По приведенным соображениям величину K принимаем одинаковой для орто- и пара-компонентов, и весь наблюдаемый эффект О/П-разделения относим за счет разных кинетических коэффициентов k_1 и k_2 . Подгонка (4) к экспериментальной кривой, представленной на рис. 4, с параметрами, приведенными в таблице, дает для кинетических коэффициентов значения $k_1^o = 30 \pm 0.01 \text{ с}^{-1}$ и $k_1^p = 27 \pm 0.01 \text{ с}^{-1}$ и (соответственно в 100 раз меньшие k_2^o и k_2^p).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Роль кинетических коэффициентов при распространении газовых молекул в адсорбирующем слое хорошо изучена. Она сводится к размытию фронтов пространственного импульса газа при распространении его в колонке. В нашем эксперименте первоначально узкий пик при распространении в колонке падает по амплитуде и уширяется. Из известных в хроматографии типов уширения фронта два представляются важными для этого случая – диффузный и кинетический [15]. Диффузное уширение происходит за счет диффузии молекул воды во время пребывания их в потоке газа-носителя. Разные коэффициенты диффузии для орто- и пара-молекул могли бы быть причиной О/П-разделения. Эту возможность мы проверили в отдельном эксперименте. Наблюдалась свободная диффузия орто- и пара-молекул воды в двухметровой колонке, наполненной аргоном с давлением ~350 Торр. Запущенный на вход водяной пар через 30 мин появлялся на выходе с нормальным О/П-отношением (3 : 1). Это свидетельствует об одинаковости коэффициентов диффузии для орто- и пара-молекул в газе.

Характеристики адсорбционной колонки и параметры водяного пара в газовом пространстве между шариками адсорбента, использованные в расчетах при анализе эффекта О/П-разделения

Параметр	Величина
Колонка	
Длина колонки L	1800 мм
Диаметр шарика адсорбента	1 мм
Упаковка адсорбент/пустота, (плотная)	74/26 (%)
Объем поры	0.3 мм^3
Поверхность поры:	
геометрическая	0.5 мм^2
развитая S	10^5 мм^2
Условия в поре	
Температура T	300 К
Давление p	0.1 Торр (13 Па)
Концентрация n	3×10^{12} штук/мм ³
Количество молекул H_2O (г) в поре	10^{12} штук
Константа распределения K	100
Количество молекул H_2O (адс.) на одну пору	10^{14} штук
Количество молекул H_2O (в один слой) на 1 мм^2 (σ_0)	10^{13} штук/мм ²
Степень покрытия θ	10^{-4}
Плотность потока на поверхность W_A	10^{17} штук/(мм ² с)
Масса молекулы H_2O (m)	3×10^{-23} г
Энергия десорбции E_d	20 кДж/моль
Частота десорбции ν_0	10^{12} с^{-1}
Коэффициент прилипания α	1–0.01
Подгоночный параметр A в формуле (1)	$0.01 \text{ м}^{-3} \text{ с}$

Второй тип уширения связан с кинетическими процессами на границе газ–адсорбент. Уширение вызывается инерционностью установления равновесия между газом и адсорбентом при изменении давления в газовых полостях внутри колонки. Этот механизм препятствует массообмену между твердой и газовой фазами. Модель на рис. 5 иллюстрирует ситуацию. В процессе распространения в колонке фронт водяного пара постоянно расходится по двум каналам: частично уходит в адсорбент и частично проскакивает в следующую полость. Количество прошедшего вправо газа тем больше, чем меньше газовых молекул захватывается адсорбентом. Быстрый в отношении адсорбции газ в большем количестве уходит в адсорбент и соответственно в меньшем количестве проходит в следующую полость. При распространении двухкомпонентной газовой смеси по такой схеме передний фронт обогащается медленным

компонентом, что и регистрируется на выходе. Иными словами, при условии различия в скоростях установления межфазного равновесия, разделение компонентов может быть достигнуто в режиме неравновесной хроматографии. Этот механизм разделения работает только в нестационарном случае, когда процесс наполнения адсорбента не успевает отслеживать изменения давления в газовой фазе. Необходимым условием разделения является изменение давления в полости.

Наш эксперимент обнаруживает именно эту ситуацию. Рассчитанное различие (10%) величин кинетических коэффициентов означает различие в скоростях межфазного переноса *орто*- и *пара*-молекул. В этом процессе (адсорбция/десорбция) *пара*-молекулы оказываются более быстрыми. Различная скорость межфазного обмена *орто*- и *пара*-молекул не нарушает нормального О/П-отношения при равновесии, но деформирует динамическую выходную кривую: передний фронт выходящего из колонки газа обогащен *орто*-молекулами (для которых равновесие устанавливается медленнее), а задний фронт – *пара*-молекулами. Появление эффекта О/П-разделения, таким образом, – результат нестационарности хроматографического процесса.

Полученные значения кинетических коэффициентов k_1 и k_2 дают время установления равновесия в системе газ/адсорбент ~0.5 мин. В наших условиях низкого давления газа и большой поверхности адсорбента наиболее вероятным для реализации является мономолекулярный режим адсорбции, который характеризуется линейной изотермой адсорбции и очень быстрым – за доли микросекунды – массообменом газ/адсорбент. Адсорбционный и десорбционный потоки молекул через поверхность адсорбента в таких условиях равны. Однако числовой анализ с параметрами, приведенными в таблице, показывает, что ситуация в нашем случае другая: плотность потока входящих в адсорбент молекул $W_A = \alpha n (2\pi/mkT)^{1/2}$, где α – коэффициент прилипания, p – давление, m – масса молекулы воды, на много порядков больше полученной в эксперименте плотности потока молекул воды, уходящих из газовой фазы Vk_1n . Противоречие разрешается, если предположить, что главная роль в формировании равновесного состояния принадлежит внутренней диффузии, т.е. процессу проникновения водяного пара внутрь адсорбента до установления контакта с внутренней поверхностью. Только после этого становится справедливым (с параметрами из таблицы) уравнение состояния, выражающее равенство потоков адсорбции/десорбции на поверхности адсорбента:

$$W_A = \sigma_0 \theta \nu_0 \exp(-E_d/kT),$$

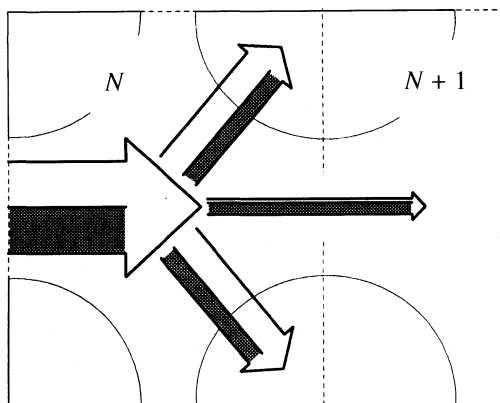


Рис. 5. Механизм разделения быстрого и медленного для адсорбции компонентов бинарной газовой смеси; N и $N + 1$ – шарика адсорбента, стрелки – потоки газовой смеси. Медленный компонент (заштрихован) в меньшем количестве уходит в адсорбент. Его концентрация в газовой фазе повышена.

где σ_0 – плотность покрытия, v_0 – попыточная частота десорбции, E_d – энергия десорбции.

Приходим к выводу о том, что наши выходные кривые, регистрируемые за времена порядка десятка минут, отвечают в целом состоянию медленно меняющегося межфазного равновесия водяного пара в колонке с достаточно большими значениями коэффициента распределения ($K > 10$), но далекими от равновесных величин ($K \sim 1000$). На фронтах квазиравновесие нарушается. При малых давлениях в условиях усилившегося неравновесия межфазный массообмен происходит для *орто*- и *пара*-молекул с разными скоростями. Эффект О/П-разделения в этом представлении связан с нестационарностью процесса сорбции и обусловлен сравнительно медленным процессом просачивания молекул воды внутрь жесткой матрицы адсорбента. Предположительно, он обусловлен спиновой селективностью процесса диффузии молекул воды внутри адсорбента. Нерешенной проблемой остается фиксация условий эксперимента (параметров газотранспортной си-

стемы и процедуры подготовки адсорбента), требуемых для уверенного воспроизведения эффекта О/П-разделения.

Авторы благодарны В.В. Буздину за постоянную техническую помощь в подготовке и проведении эксперимента. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 06-08-00937а и NEST Adventure № 5032.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таунс Ч., Шавлов А., Радиоспектроскопия. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 756 с.
2. Фаркаш Л. // УФН. 1935. Т. 35. Вып. 3. С. 347.
3. Конюхов В.К., Прохоров А.М., Тихонов В.И., Файзулаев В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 52. С. 1059.
4. Конюхов В.К., Тихонов В.И., Тихонова Т.Л., Файзулаев В.Н. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 23. С. 1438.
5. Konyukhov V.K., Logvinenko V.P., Tikhonov V.I. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 1995. V. 5. P. 83.
6. Tikhonov V.I., Volkov A.A. // Sci. 2002. V. 296. P. 2363.
7. Вигасин А.А., Волков А.А., Тихонов В.И., Щелушкин Р.В. // Докл. АН. 2002. Т. 387. № 5. С. 1.
8. Tikhonov V.I., Volkov A.A. // Chem. Phys. Chem. 2006. V. 7. P. 1026.
9. Вебер С.Л., Багрянская Е.Г., Чаповский П.Л. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. № 1. С. 86.
10. Limbach H., Buntkowsky G., Matthes J. et al. // Chem. Phys. Chem. 2006. V. 7. P. 551.
11. Malugin C.L., Moskalev T.Yu., Nadezhdinskii A.I. et al. // 5th Int. Conf. on TDLS. Florence, 2005. p. 128.
12. Степанов Е.В., Тихонов В.И., Муляев В.А. // Квантовая электроника. 2005. Т. 35. № 3. С. 205.
13. Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L. // J. Chromatography A. 2002. V. 5. P. 965.
14. Пеннер С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М.: Мир, 1963. 493 с.
15. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 136 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА УДЕРЖИВАНИЕ СОРБАТОВ НА МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНКАХ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2009 г. А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. В. Козин, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 08.02.2008 г.

Исследована зависимость фактора удерживания k' легких углеводородов C1–C4 на монолитной капиллярной колонке на основе дивинилбензола от давления газа-носителя. Показано, что для монолитных колонок в широком диапазоне давлений для неидеальных газов-носителей зависимость $\ln k'$ от давления носит нелинейный характер, которая адекватно учитывается классическим уравнением Эверета. Сделан вывод, что модель, основанная на учете конкурентной адсорбции, не позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные, особенно для сильно удерживаемых сорбатов и/или тяжелых газов-носителей.

Зависимость объема элюирования сорбата (V_R) от давления газа-носителя хорошо известна в газовой хроматографии (ГХ) и связана с использованием сжимаемых подвижных фаз. В начале 50-х годов прошлого столетия Джеймс и Мартин [1] ввели понятие исправленного объема удерживания в газовой хроматографии $V_R^0 = V_R J_2^3$, как термодинамического коэффициента инвариантного к давлению. Формула для расчета V_R^0 выведена в предположении идеальности хроматографической системы, что в первую очередь означает подчинение газа-носителя законам идеального газа и его полная инертность по отношению к сорбенту и молекулам сорбата.

Хотя физический смысл понятия исправленного объема удерживания вызывал неоднократные дискуссии и был четко сформулирован относительно недавно (см. например [2] и ссылки там), оно нашло широчайшее применение в ГХ и фактически является основой для использования ГХ при физико-химических измерениях [3–6]. В то же время, уже вскоре после введения понятия исправленного объема удерживания, экспериментально было показано, что он сохраняет инвариантность к давлению только для очень ограниченного числа газов-носителей (прежде всего гелия), тогда как для остальных подвижных фаз при повышенных давлениях эта зависимость все равно присутствует [4, 5]. Недостаточность учета только сжимаемости подвижной фазы для объяснения зависимости удерживания в ГХ от давления газа-носителя объяснена тем, что поведение ряда газов-носителей далеко от идеального как в плане их инертности по отношению к другим компо-

нентам хроматографической системы, так и в плане поведения при сжатии, и потому константа распределения сорбата между подвижной и неподвижной фазами не является, строго говоря, константой [5].

Этот вопрос специально рассматривался авторами публикаций [6–8]. В работе [6] для азота, в качестве газа-носителя, отклонения от идеального поведения наблюдались при давлении выше 400 кПа (выше 4 атм). В [7, 8] интервал изученных давлений доходил до 100 атм. Причем авторы [8] считают, что общее давление газа в системе влияет на величину парциального давления насыщенного пара сорбата, учет которого достигается добавлением соответствующего слагаемого в известное выражение, полученное Эверетом еще в 1965 г. [5]. Авторы [8] предполагают линейную зависимость удельного объема удерживания (или пропорционального ему фактора удерживания сорбата k') от давления в колонке во всем изученном диапазоне давлений.

В то же время выражение для зависимости исправленного объема удерживания от давления, полученное в [5] на основе решения уравнения материального баланса колонки и дополненное в [4],

$$V_R^0 = K_C V_S \frac{1 + b p_0}{1 + b p_0 J_4^5} \exp(c p_0 J_3^4 + d(p_0 J_3^4)^2 + \dots) \quad (1)$$

предполагает возможность и не линейной зависимости, особенно при высоких давлениях газа-носителя. В этом уравнении K_C – концентрационная константа распределения сорбата, V_S – объем стационарной фазы, p_0 – давление на выходе из колонки, $b = B_{22}/RT$ – коэффициент неидеальности газа-носителя. В свою очередь, B_{22} – это второй

вириальный коэффициент в эмпирическом уравнении состояния реального газа-носителя, R газовая постоянная, T – температура колонки, K , c и d – постоянные коэффициенты, связанные со вторым и третьим смешанными вириальными коэффициентами сорбата и газа-носителя, J_n^m – безразмерные коэффициенты, определяемые выражением [4]:

$$J_n^m = \frac{n(p_i/p_0)^m - 1}{m(p_i/p_0)^n - 1}, \quad (2)$$

где p_i и p_0 – давление на входе и выходе из колонки.

Выражение (1) фактически является аналогом фундаментального уравнения ДеВо [9] для хроматографических систем, использующих сжимаемую подвижную фазу, и именно оно впервые установило связь между хроматографическими и термодинамическими коэффициентами в ГХ.

Уравнение (1) получено в предположении, что все отклонения от идеальности в хроматографической системе, использующей сжимаемую подвижную фазу, связаны только с неидеальным поведением газа-носителя, пара сорбата и их смеси. Все процессы в стационарной фазе предполагаются подчиняющимися идеальным законам. Однако это упрощение вряд ли оправдано, если исследуется влияние природы газа-носителя и давления на удерживание сорбатов. Ведь в этом случае один из существенных моментов сорбции – это возможная конкуренция между молекулами сорбата и газа-носителя за сорбционные места на поверхности адсорбента. Эта конкуренция учтена в работе [10], где для молекул сорбата вместо изотермы Генри использована конкурентная изотерма Ленгмюра:

$$a_i = \frac{a_i^0 b_i \bar{p}_i}{1 + b_i \bar{p}_i + b_M \bar{p}_M}, \quad (3)$$

где a_i концентрация сорбата i в стационарной фазе, a_i^0 – емкость монослоя по сорбату i , b_i и b_M – константы сорбции сорбата i и газа-носителя на поверхности сорбента, $\bar{p}_i$ и $\bar{p}_M$ – среднее парциальное давление сорбата и газа-носителя в колонке соответственно. К сожалению, даже для нежимаемой подвижной фазы и в отсутствие каких-либо диффузионных процессов, изотерма Ленгмюра приводит к так называемому термодинамическому уширению пика, который при высоких концентрациях сорбата становится асимметричным, протяженным и положение максимума пика начинает зависеть от концентрации пробы [11]. Полученное авторами [9] выражение (4) для

зависимости фактора удерживания сорбата k' от среднего давления газа-носителя $\bar{p}_M$:

$$k'_i = \frac{a_i^0 b_i V_S (1 + b_M \bar{p}_M)}{V_M (1 + b_i \bar{p}_i + b_M \bar{p}_M)^2} \quad (4)$$

никак не отражает эти эффекты, и остается неизвестным, относится ли k' к вершине пика, его центру тяжести или к чему-то еще. Согласно авторам [9], если принять, что сорбция газа-носителя и сорбция аналита малы (т.е. и $b_M \bar{p}_M \ll 1$ и $b_i \bar{p}_i \ll 1$), то уравнение (4) может быть сведено к простой линейной форме:

$$k'_i = k_i'^0 (1 - b_M \bar{p}_M). \quad (5)$$

Следует, однако, отметить, что такое упрощение вряд ли оправдано. Ведь если сорбция и газа-носителя, и аналита малы, то конкуренция отсутствует и изотерма Ленгмюра (3) сводится к простой изотерме Генри, а уравнение (4) сводится к уравнению (1) с коэффициентами b , c и d равными 0. Более обоснованным является предположение, что парциальное давление пара пробы в колонке всегда намного ниже парциального давления газа-носителя, т.е. $\bar{p}_i \ll \bar{p}_M$. Тогда для не слишком сильно удерживаемых сорбатов справедливо также $b_i \bar{p}_i \ll b_M \bar{p}_M$. В этом случае выражение (4) сводится к простой гиперболе:

$$k'_i = \frac{a_i^0 b_i V_S}{V_M (1 + b_M \bar{p}_M)} = \frac{K_C V_S}{V_M (1 + b_M \bar{p}_M)}. \quad (6)$$

Интересно отметить, что аналогичную зависимость предсказывает и модель, представленная выражением (1), которое преобразуется к виду

$$k'_i = \frac{K_C V_S (1 + b p_0)}{V_M (1 + b \bar{p}_M)} \quad (7)$$

если коэффициенты c и d положить равными 0 и учесть, что $V_R^0 = k' V_M$. Т.е. зависимость, аналогичная (6), предсказывается и упрощенной моделью Эверета, в которой пренебрегают межмолекулярными взаимодействиями сорбат-газ-носитель и все отклонения от идеальности относят на счет неидеального поведения самого газа-носителя.

Таким образом, две, основанные на совершенно разных принципах модели, предсказывают линейную зависимость величины, обратной фактору удерживания, от среднего давления газа-носителя в колонке. Но следует заметить, что в любом случае применение выражений (6) и (7) требует принятия отмеченных выше допущений, справедливость которых может быть проверена только экспериментально.

В данной публикации мы приводим результаты исследования влияния давления газа-носителя

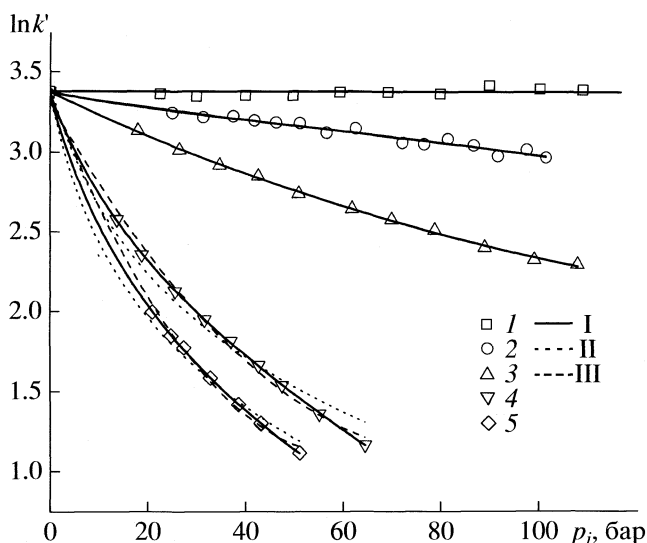


Рис. 1. Зависимости логарифма фактора удерживания *n*-бутана k' на монолитной капиллярной колонке на основе ДВБ от входного давления газа-носителя в колонке (p_i) при 80°C. Газ-носитель: 1 – гелий, 2 – водород, 3 – азот, 4 – углекислый газ, 5 – закись азота. Аппроксимация точек: I – по уравнению (12), II – (10) с коэффициентами $c = d = 0$, III – $c b = 0$.

и его природы на удерживание сорбатов на монолитных капиллярных колонках на основе дивинилбензола. Монолитные колонки представляют новый тип стационарных фаз для газовой хроматографии [12–15] и исследование влияния давления газа-носителя на удерживание сорбатов на этих колонках может быть полезным для понимания механизма разделения на этих фазах. Кроме того, поскольку монолитные колонки обычно используются при повышенном давлении, то это позволяет проверить рассмотренные выше модели в области давлений до 100 атм и более.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение колонок

В работе использована кварцевая капиллярная монолитная колонка на основе дивинилбензола (ДВБ), приготовленная в нашей лаборатории по методике, описанной в [12]. Колонка имеет внутренний диаметр 100 мкм и наружный диаметр 360 мкм.

Все измерения проводили изотермически при 80°C на хроматографе ЛХМ-8Д, модифицированном для работы при высоком давлении, как это описано в [12]. Все газы, использованные в работе, имели чистоту не ниже 99.9% и использовались без дополнительной очистки. Стандартные смеси углеводородов C_1 – C_4 готовили из индивидуальных компонентов, имевших квалификацию “ч.д.а.” Время удерживания метана использовалось для определения “мертвого” времени системы и вычисления факторов удерживания остальных

сорбатов, поскольку показано, что при всех условиях экспериментов, использованных в данной работе, метан выходит вместе с пиком воздуха. Выходное давление на колонке всегда оставалось постоянным и равным атмосферному (1 атм), тогда как входное давление варьировалось, чтобы обеспечить необходимую скорость потока газа-носителя. Полученные экспериментальные данные по удерживанию сорбатов представлены в табл. 1.

Сбор хроматографических данных проводили с использованием программы “Экохром” фирмы “Бойсофт” (Россия). Математическую обработку данных – с помощью программы Origin версия 7 (Англия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальная зависимость фактора емкости сорбатов от давления газа-носителя получена для пяти легких углеводородов и пяти различных газов-носителей. Типичный вид наблюдаемых зависимостей показан на рис. 1 для *n*-бутана. Как видно из рис. 1, при использовании газа-носителя гелия фактор емкости остается постоянным, не зависящим от давления газа-носителя во всем изученном диапазоне давлений. Для водорода фактор емкости линейно уменьшается с ростом давления, а для трех других газов-носителей: азота, двуокиси углерода и закиси азота, это уменьшение носит не линейный характер. Следует отметить, что наличие нелинейности отчетливо проявляется (особенно для азота) если потребовать, чтобы все зависимости проходили через одну и ту же точку на оси ординат (т.е. при давлении газа-носителя равном нулю). Если же аппроксимировать экспериментальные точки просто прямолинейными зависимостями, то соответствующие прямые, хотя и показывают приемлемый коэффициент корреляции, пересекут ось ординат в совершенно разных точках (рис. 1). Здесь следует отметить, что, хотя экстраполяция к нулевым величинам является рутинной математической операцией, упоминание о хроматографических процессах при нулевом давлении газа-носителя часто вызывает обоснованную критику, как процесс, не имеющий физического смысла (см. например [2] и приведенную там дискуссию о физическом смысле исправленного объема удерживания).

Однако в моделях, предполагающих наличие зависимости величины исправленного объема (или фактора) удерживания от давления, важна не сама точка $p = 0$ атм, а тенденция их изменения с уменьшением давления. Чем ниже давление, тем ближе свойства газов к свойствам идеального газа [16] и, следовательно, тем меньше влияние давления газа-носителя на результаты разделения (как это действительно наблюдается у гелия, и у азота при давлении до 4 атм [6]). Следовательно,

Таблица 1. Времена удерживания сорбатов (с) на монолитной капиллярной колонке, на основе ДВБ, в зависимости от давления газа-носителя

<i>p</i> , атм	Сорбат				
	Метан	Этан	Пропан	<i>изо</i> -Бутан	<i>n</i> -Бутан
Закись азота					
20.2	32.5	49.3	100.0	217.8	273.7
22.4	28.1	41.4	80.2	166.7	208.3
26.5	25.2	36.7	69.3	140.7	175.1
31.9	21.7	30.5	54.3	104.0	128.6
37.6	18.8	25.7	43.6	79.4	97.2
42.2	17.0	22.9	37.4	65.5	80.0
50.2	14.8	19.4	30.2	50.1	60.3
Двуокись углерода					
12.9	57.6	101.9	252.0	643.5	820.1
18.0	42.6	70.8	162.7	390.5	495.0
27.8	31.3	49.5	105.0	235.1	296.1
30.8	25.7	39.1	78.1	166.1	207.4
36.1	22.1	32.7	62.6	128.2	159.0
41.7	19.5	28.0	51.1	99.9	123.1
46.6	17.7	24.9	43.7	82.4	100.9
54.2	15.6	21.3	35.5	63.5	76.9
63.6	13.5	17.9	28.2	47.7	57.3
Азот					
17.2	51.3	105.1	317.4	935.1	1284.3
25.6	35.0	69.2	199.4	571.8	751.9
33.8	27.0	52.0	144.9	402.7	539.3
41.7	21.9	41.4	112.2	306.0	402.0
50.0	18.6	34.1	89.3	236.9	308.6
61.0	15.3	27.3	69.2	179.7	232.4
69.1	13.6	23.9	59.0	150.4	193.8
78.0	12.0	20.8	50.2	125.0	160.9
88.1	10.7	18.4	42.7	102.9	132.5
98.2	9.6	16.2	36.7	86.4	111.2
107.1	8.8	14.1	32.5	75.4	96.6
Водород					
24.2	17.6	37.7	118.7	358.8	476.4
30.5	14.2	30.3	94.7	283.7	375.0
36.6	11.9	24.8	77.4	233.0	307.8
40.9	10.6	22.2	68.7	205.9	271.8
45.4	9.5	19.8	61.1	180.5	240.7
50.3	8.7	17.7	54.4	162.3	214.2
55.7	7.8	16.2	48.9	144.3	190.3
61.7	7.1	14.2	43.3	127.9	168.7
71.3	6.0	12.4	35.5	105.9	139.6
75.8	5.7	11.5	34.0	98.2	129.2
80.6	5.4	10.6	31.5	91.4	119.4
85.9	5.0	10.0	29.3	84.6	110.8
90.8	4.8	9.7	27.7	79.3	103.8
96.7	4.5	8.7	25.3	72.6	94.8
100.7	4.4	8.5	24.3	69.4	90.7
Гелий					
21.7	42.2	93.4	306.5	952.3	1285.0
29.2	32.6	71.8	234.2	727.1	1005.0
39.0	24.9	55.1	179.9	560.1	757.0
48.8	20.0	45.0	147.4	450.3	605.8
58.4	17.0	37.8	124.4	390.3	517.1
68.3	14.8	33.0	107.8	339.3	452.9
79.0	13.0	28.7	94.3	296.0	393.2
89.0	11.4	25.2	84.1	256.7	351.8
99.3	10.3	23.1	76.4	231.9	315.2
108.2	9.6	21.4	70.7	214.3	295.4

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнения (10) и фактор сходимости R , полученные при аппроксимации зависимости фактора удерживания k' от величины входного давления в колонке p_i . Величины в скобках показывают стандартное отклонение для найденных величин

Газ-носитель	a	b	$c \times 10^3$	$d \times 10^5$	R
Этан					
Гелий	0.20 (0.02)	—	—	—	—
Водород	0.18 (0.02)	0.02 (0.01)	12 (9)	—4 (4)	0.9157
Азот	0.18 (0.01)	0.02 (0.01)	8 (2)	—3 (1)	0.9987
Углекислый газ	0.14 (0.01)	0.06 (0.01)	5 (3)	—5 (3)	0.9997
Закись азота	0.11 (0.01)	0.09 (0.01)	5 (6)	—8 (70)	0.9997
Пропан					
Гелий	1.84 (0.02)	—	—	—	—
Водород	1.83 (0.02)	0.01 (0.02)	6 (20)	—2 (7)	0.9260
Азот	1.83 (0.01)	0.01 (0.01)	—4 (6)	2 (2)	0.9987
Углекислый газ	1.76 (0.01)	0.08 (0.01)	0.8 (20)	—5 (2)	0.9999
Закись азота	1.73 (0.01)	0.12 (0.01)	—3 (4)	1 (9)	0.9999
изо-Бутан					
Гелий	3.09 (0.02)	—	—	—	—
Водород	3.07 (0.02)	0.02 (0.01)	11 (9)	—4 (4)	0.9545
Азот	3.07 (0.02)	0.02 (0.01)	—4 (5)	1 (2)	0.9988
Углекислый газ	3.00 (0.01)	0.09 (0.01)	—7 (3)	—3 (2)	0.9999
Закись азота	2.97 (0.01)	0.13 (0.01)	—14 (4)	7 (5)	0.9999
н-Бутан					
Гелий	3.38 (0.02)	—	—	—	—
Водород	3.36 (0.02)	0.02 (0.01)	1 (9)	—4 (4)	0.9642
Азот	3.37 (0.01)	0.01 (0.01)	—7 (7)	2 (3)	0.9989
Углекислый газ	3.29 (0.01)	0.10 (0.01)	—6 (2)	—4 (2)	0.9999
Закись азота	3.25 (0.01)	0.13 (0.01)	—13 (4)	6 (4)	0.9999

в пределе исправленные объемы удерживания (и факторы удерживания) не должны зависеть ни от давления, ни от природы газа-носителя, что и определяет необходимость пересечения всех зависимостей на рис. 1 в одной точке.

Наличие нелинейности часто связывают с неравновесностью процессов в хроматографической колонке. Авторы [6] попытались оценить вклад неравновесности хроматографического процесса в уширение пика, проводя измерения при постоянном среднем давлении 138 кПа и варьируемом перепаде давлений на колонке от 10 до 80 кПа. По их данным для колонки диаметром 3 мм, заполненной сорбентом зернением 0.16–0.20 мм, удельный объем элюирования *n*-бутанола не зависел от скорости газа-носителя азота только до 50 см³/мин, что соответствует линейной скорости ~30 см/с.

В наших экспериментах, мы не фиксировали среднее давление газа-носителя, которое возрастало пропорционально росту перепада давления на колонке и скорости газа-носителя, соответственно. Однако, как это следует из табл. 2 и рис.

1 при использовании газа-носителя гелия фактор удерживания легких углеводородов остается постоянным при возрастании входного давления до 100 атм и более. Т.е. для этого газа-носителя, монолитного дивинилбензольного сорбента и данных сорбатов не наблюдается ни термодинамического, ни кинетического эффекта. Поскольку динамические эффекты больше зависят от скорости движения газа-носителя, чем от его природы, в частности, от коэффициентов диффузии сорбатов в нем, то можно предположить, что наблюдаемые для остальных газов-носителей зависимости фактора удерживания сорбатов k' от давления имеют термодинамическую, а не кинетическую природу. Объяснение этому может лежать в особой структуре монолитных колонок. Они обеспечивают значительно более интенсивный контакт между сорбатом и сорбентом вследствие значительно меньшего размера транспортных каналов в структуре монолита [15], чем это имеет место в колонках заполненных сорбентом зернением 0.16–0.20 мм. Кроме того, удержание углеводородов очевидно происходит

Таблица 3. Значения коэффициентов уравнения (10), фактор сходимости R и термодинамическая константа распределения сорбатов K_C , полученные при аппроксимации зависимости фактора удерживания k' от величины входного давления в колонке p_i при $b = 0$. Величины в скобках показывают стандартное отклонение для найденных величин

Газ-носитель	a	$c \times 10^3$	$d \times 10^6$	R	K_C
Этан					
Гелий	0.20 (0.02)	—		—	2.82 ± 0.02
Водород	0.19 (0.02)	−3 (1)	2 (8)	0.9123	
Азот	0.19 (0.01)	−11 (1)	20 (5)	0.9969	
Углекислый газ	0.17 (0.02)	−43 (2)	260 (30)	0.9962	
Закись азота	0.19 (0.02)	−63 (2)	550 (40)	0.9977	
Пропан					
Гелий	1.84 (0.02)	—	—	—	14.49 ± 0.06
Водород	1.84 (0.02)	−5 (1)	40 (100)	0.9257	
Азот	1.84 (0.01)	−15 (1)	40 (4)	0.9986	
Углекислый газ	1.80 (0.03)	−56 (3)	340 (40)	0.9957	
Закись азота	1.83 (0.03)	−81 (3)	690 (5)	0.9980	
изо-Бутан					
Гелий	3.09 (0.02)	—	—	—	21.2 ± 0.1
Водород	3.07 (0.02)	−5 (1)	5 (9)	0.9524	
Азот	3.08 (0.01)	−18 (1)	50 (5)	0.9986	
Углекислый газ	3.03 (0.04)	−69 (4)	420 (50)	0.9958	
Закись азота	3.07 (0.03)	−98 (3)	810 (60)	0.9983	
н-Бутан					
Гелий	3.38 (0.02)	—	—	—	66.8 ± 0.4
Водород	3.37 (0.02)	−5 (1)	5 (9)	0.9624	
Азот	3.38 (0.01)	−19 (1)	50 (6)	0.9989	
Углекислый газ	3.32 (0.04)	−71 (4)	430 (60)	0.9954	
Закись азота	3.37 (0.03)	−100 (3)	840 (90)	0.9981	

за счет адсорбции на поверхность дивинилбензола, тогда как бутанол в [6] распределялся в пленке трикрезилфосфата. Наконец, монолитные колонки имеют значительно меньшую проницаемость по сравнению с колонками, упакованными частицами размером 0.16–0.20 мм, так что даже при перепаде давления в 100 атм линейная скорость даже водорода как газа-носителя у этих колонок не превышает 10 см/с, что в несколько раз ниже, чем предельная скорость газа-носителя, найденная в [6].

Выражение (3) может быть непосредственно использовано для аппроксимации экспериментальных точек, поскольку все необходимые величины могут быть найдены из эксперимента. В использованных нами условиях эксперимента выражение (3) можно упростить, если учесть, что выходное давление в наших экспериментах всегда оставалось постоянным и составляло $p_0 = 1$ атм, а входное давление никогда не было ниже 8 атм. В этих условиях коэффициенты пересчета J_n^m в

уравнении (3) с точностью лучше чем 0.1% могут быть заменены на следующие соотношения:

$$J_4^5 = \frac{4(p_i/p_0)^5 - 1}{5(p_i/p_0)^4 - 1} \approx 0.8 p_i \quad (8)$$

и

$$J_3^4 = \frac{3(p_i/p_0)^4 - 1}{4(p_i/p_0)^3 - 1} \approx 0.75 p_i. \quad (9)$$

Подставляя (8) и (9) в (1), заменив V_R^0 на фактор удерживания сорбата $k' = V_R^0/V_M$, прологарифмировав правую и левую часть и положив $a = \ln K_C(V_S/V_M)$, получим выражение, использованное для аппроксимации экспериментальных данных:

$$\ln k' = a - \ln \frac{1 + 0.8 b p_i}{1 + b} + 0.75 c p_i + 0.75 d (p_i)^2. \quad (10)$$

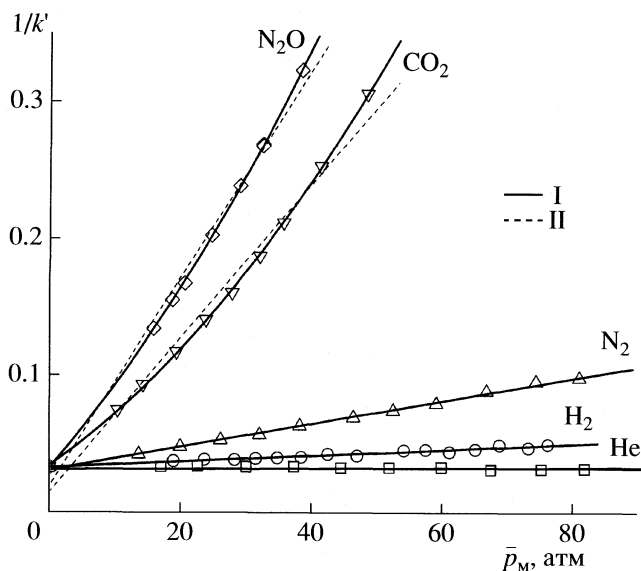


Рис. 2. Зависимости обратной величины фактора удерживания *n*-бутана ($1/k'$) на монолитной капиллярной колонке на основе ДВБ от среднего давления газа-носителя в колонке $\bar{p}_m$ при 80°C. Аппроксимация точек полиномом второй степени – I, линейной зависимостью – II. Остальные обозначения см. рис. 1.

Типичный результат аппроксимации приведен на рис. 1. Как видно из рисунка, уравнение (10) позволяет адекватно описать экспериментальные точки, и полученные при этом значения коэффициентов a , b , c и d представлены в табл. 2.

Значение коэффициента a , согласно уравнению (10), должно быть инвариантным к типу и давлению газа-носителя. Однако, как видно из табл. 2, величина коэффициента a монотонно снижается в ряду газов: гелий > водород > азот > углекислый газ > закись азота и параллельно в том же ряду газов возрастает коэффициент b . Коэффициент b в уравнении (10), согласно [4], связан только с неидеальным поведением газа-носителя, поскольку $b = B_{22}/RT$. С учетом различия в размерностях и для температуры эксперимента 353 К это выражение преобразуется к линейному соотношению $B_{22} = 3 \times 10^{-5}b$ (B_{22} , см³/моль и b атм⁻¹). Однако эксперимент показывает экспоненциальное соотношение между b и B_{22} для различных газов, и значения B_{22} , найденные из вышеприведенного соотношения, оказываются на 3–4 порядка ниже, чем литературные данные [17].

Учитывая столь неблагоприятное соотношение для коэффициента b , а также то обстоятельство, что ряд исследователей [18, 19] вообще подвергают сомнению значимость коэффициента b для удерживания сорбатов и предлагают использовать уравнение (3) без этого коэффициента, аппроксимация экспериментальных данных была выполнена в предположении $b = 0$ (табл. 3). В це-

лом это приближение дает лишь немного худшее соответствие, чем полное уравнение (10), что вполне логично, поскольку оно содержит только три коэффициента, а полное уравнение – четыре. В то же время все три коэффициента уравнения могут быть найдены с удовлетворительной точностью (табл. 3). Коэффициент a теперь действительно инвариантен к типу газа-носителя, и поскольку величина фазового отношения для используемой колонки известна [12], то это позволяет рассчитать термодинамические концентрационные константы распределения сорбатов между стационарной и подвижной фазами. Найденные величины K_C приведены в табл. 3 и, как и следовало ожидать, они быстро возрастают с ростом молярной массы сорбатов. Коэффициенты c и d уравнения (10) связаны с межмолекулярными взаимодействиями сорбат–газ-носитель и, хотя они вносят существенно меньший вклад в удерживание сорбата, чем слагаемое, связанное с константой равновесия, их значение сильно возрастает в области высоких давлений, где этот вклад может достигать 30 и более процентов. В принципе, зная величины c и d , можно рассчитать смешанные вириальные коэффициенты взаимодействия сорбат–газ-носитель, но учитывая, что для этого необходимо принять целый ряд плохо обоснованных допущений [4], в данной работе эти вычисления были опущены.

Как отмечалось выше, модель представленная уравнением (6), и описывающая зависимость фактора удерживания сорбатов в ГХ от давления через конкурентную сорбцию, совпадает (по крайней мере, по форме используемого уравнения) с моделью, описываемой выражением (1), когда последняя не учитывает взаимодействий сорбат–газ-носитель (коэффициенты c и $d = 0$). В этом случае величина, обратная фактору удерживания сорбата ($1/k'$), должна линейно зависеть от среднего давления газа-носителя. Линейная зависимость действительно наблюдается для “легких” газов носителей и слабо удерживаемых сорбатов (рис. 2), но для менее “идеальных” газов, таких как CO_2 или N_2O и/или более сильно удерживаемых сорбатов зависимость носит явно нелинейный характер. Это указывает на неприменимость упрощенной модели (6), отбрасывающей учет взаимодействий газа-носителя с сорбатом. Ведь заметную конкуренцию за сорбционные места можно ожидать именно с неидеальными газами-носителями, тогда как легкие газы-носители практически не сорбируются стационарной фазой. Действительно, как показали эксперименты, при температуре колонки 80°C водород и азот выходят со свободным объемом (газ-носитель гелий), а CO_2 и N_2O хоть слабо, но удерживаются на колонке. Именно для них модель с конкурентной сорбцией (6) должна была бы давать приемлемое совпадение.

Таким образом, проведенные исследования впервые показали, что для монолитных колонок и неидеальных газов-носителей зависимость логарифма фактора удерживания сорбатов от давления газа-носителя в колонке носит нелинейный характер. Нелинейной является и зависимость обратной величины фактора удерживания от среднего давления. Нелинейная форма зависимости хорошо учитывается классическим уравнением (1) Эверета [5] в предположении заметного вклада межмолекулярных взаимодействий сорбат-газ-носитель и незначительного вклада взаимодействий между молекулами самого газа-носителя. Модель (4), основанная на учете конкурентной адсорбции газа-носителя и сорбата, оказывается неспособной удовлетворительно описать нелинейность наблюдаемых зависимостей для “неидеальных” газов, для которых такая конкуренция могла бы быть наиболее вероятной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James A.T., Martin A.J. // *Biochem. J.* 1952. V. 50. P. 679.
2. Даванков В.А. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 10. С. 1911.
3. Киселев А.В. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973.
4. Cruickshank A.J.B., Windsor M.L., Young C.L. // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V. 259.
5. Everett D.H. // *Ibid.* 1965. V. 61. P. 1637.
6. Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Даванков В.А. // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 8. С. 1493.
7. Буланова А.В., // *Докл. АН.* 1996. Т. 348. № 6. С. 772.
8. Нестерова Н.В., Буланова А.В., Ларионов О.Г. // *Химия и хим. технологии.* 2001. Т. 44. № 1. С. 84.
9. DeVault D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1943. V. 65. P. 532.
10. Березкин В.Г., Малюкова И.В. // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. № 9. С. 835.
11. Golshan-Shirazi S., Guiochon G. // *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 658. P. 149.
12. Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П. и др. // *ВМС. Сер. А.* 2006. Т. 48. № 8. С. 1373.
13. Козин А.В., Курганов А.А. // *Хроматография на благо России / Под ред. А.А. Курганова. М.: Изд-во Граница, 2007. С. 184.*
14. Козин А.В., Королев А.А., Ширяева В.Е. и др. // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 3. С. 512.
15. Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А. // *Там же.* 2006. Т. 80. № 1. С. 132.
16. Atkins P.W. *Physical Chemistry*, 6th ed. Oxford: University Press, 1998.
17. Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 316.
18. Cruickshank A.J.B., Windsor M.L., Young C.L. // *Proc. Roy. Soc. A.* 1966. V. 295. P. 259.
19. Windsor M.L., Young C.L. // *J. Chromatogr.* 1967. V. 27. № 2. P. 355.

УДК 544.52

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОЛИЗА АЗИДА ТАЛЛИЯ

© 2009 г. Э. П. Суровой, Л. И. Шурыгина, Л. Н. Бугерко, Н. В. Борисова

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

E-mail: epsur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 11.02.2008 г.

Установлено, что предварительная обработка $\text{TiN}_3(\text{A})$ светом ($\lambda = 365$ нм, $I > 1 \times 10^{14}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) в вакууме (1×10^{-5} Па) при 293 К наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока приводит к появлению новой длинноволновой области спектральной чувствительности; продукты фотолиза $\text{TiN}_3(\text{A})$ – таллий и азот образуются на поверхности образцов в стехиометрическом соотношении. Определены топография и кинетика накопления фотолитического таллия и оценены эффективные константы скорости фотолиза азидов таллия. В результате измерений контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик, фото-ЭДС, фототока установлено, что при фотолизе азидов таллия формируются микрогетерогенные системы $\text{TiN}_3(\text{A})\text{--Ti}$ (продукт фотолиза). Предложена модель фотолиза $\text{TiN}_3(\text{A})$, включающая стадии генерации, рекомбинации и перераспределения неравновесных носителей заряда в контактном поле, образования конечных продуктов фотолиза. Показано, что лимитирующей стадией фотолиза $\text{TiN}_3(\text{A})$ является диффузия межузельных катионов таллия к нейтральному центру $(T_{\text{n}}T_{\text{m}})^0$.

Твердофазные продукты, выделяющиеся при разложении, оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства неорганических азидов [1–12]. Предварительное фотохимическое и термическое разложение азидов наряду с увеличением фототока приводит к появлению на кривых спектрального распределения $V_{\text{ф}}$ и $i_{\text{ф}}$ дополнительного максимума фоточувствительности в области 1.65 эВ [1, 2]. Присутствие в кристаллической решетке азидов серебра высокодисперсного серебра, полученного в результате воздействия на соль излучения радиоактивного изотопа ^{110}Ag , ускоряет фотолиз AgN_3 [3, 4]. Авторы [5] отмечают, что каталитическое действие оказывают только малые частицы металлов (продуктов разложения). Влияние продуктов фотораспада на фотолиз азидов авторы [6] связывают с фотоэмиссией электронов из малых металлических ядер в азид под действием света соответствующей длины волны с последующим образованием активной частицы (N_3^0) . В [7] ускорение фотолиза объяснили ионизацией отдельных атомов металла. Систематические исследования автокаталитического и сенсibiliзирующего влияния твердофазных продуктов на фотолиз неорганических азидов [8–12], а также параллельное изучение фотолиза и электрофизических свойств искусственно сформированных систем азид–металл [13–23] позволили существенно продвинуться в понимании механизма фотолиза неорганических азидов при глубоких степенях преобразования.

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетических и спектральных закономерностей фотолиза до, в процессе и после предварительного разложения образцов азидов таллия, идентификации продуктов фотолиза $\text{TiN}_3(\text{A})$, выяснение энергетической структуры контакта азидов таллия – продукт фотолиза и причин, вызывающих продуктом разложения изменение фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азидов таллия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид таллия марки А ($\text{TiN}_3(\text{A})$) [9, 10, 18] синтезировали методом двухструйной кристаллизации: в 0.2 н. водный раствор нитрата таллия (квалификации “х. ч.”) по каплям приливали 0.2 н. водный раствор дважды перекристаллизованного технического азидов натрия (скорость сливания 2 капли в секунду, время синтеза 30 мин, $T = 293$ К, рН 3). Образцы для исследований готовили прессованием таблеток $\text{TiN}_3(\text{A})$ массой 150 мг при давлении 1×10^3 кг см^{-2} либо путем тщательного диспергирования в 98%-ном этиловом спирте навесок $\text{TiN}_3(\text{A})$ массой 150 мг, последующего равномерного нанесения (методом полива) в чашечки диаметром 1 см и сушили в эксикаторе в темноте при $T = 293$ К [9, 10, 18].

Измерения скорости фотолиза ($V_{\text{ф}}$), фототока ($i_{\text{ф}}$) и фото-ЭДС ($U_{\text{ф}}$) образцов проводили в вакууме (1×10^{-5} Па). Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор све-

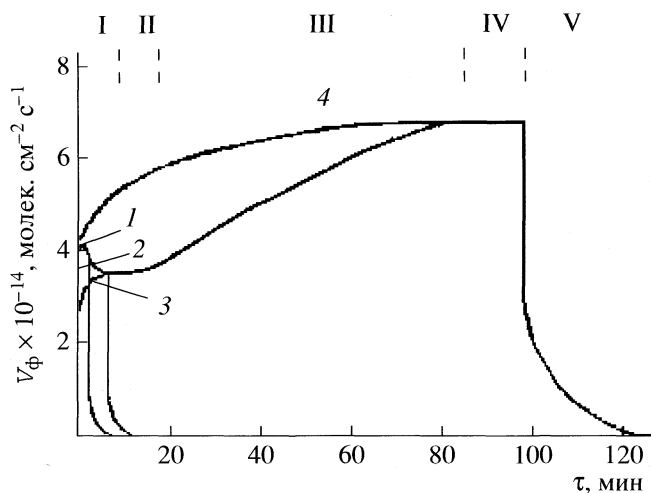


Рис. 1. Кинетические кривые скорости фотолиза (V_ϕ) $\text{TlN}_3(\text{A})$ при $\lambda = 365$ нм и интенсивности падающего света $I = 3.17 \times 10^{14}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ до (1) и после прерывания освещения на I (2), II (3), IV (4) и участках кинетических кривых V_ϕ .

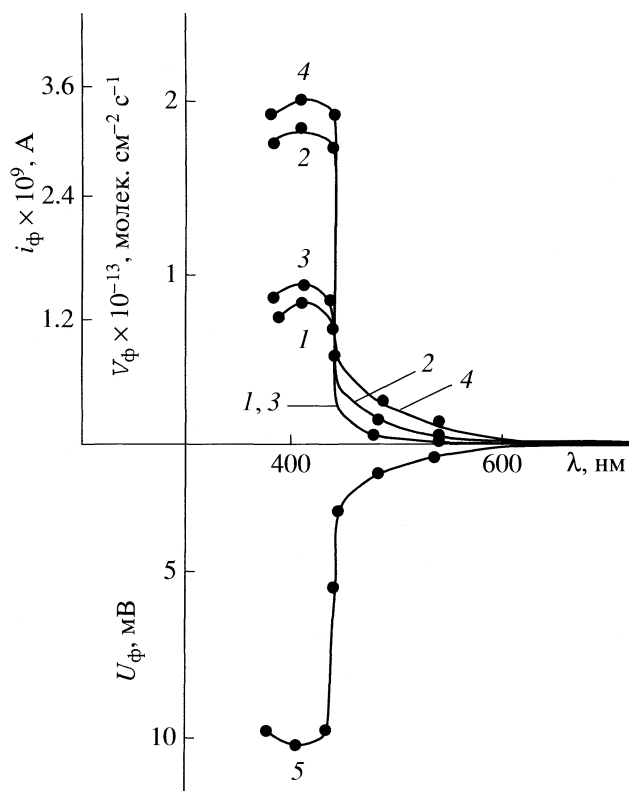


Рис. 2. Спектральное распределение скорости фотолиза (V_ϕ) (1, 2), фототока (i_ϕ) (3, 4) и фото-ЭДС (U_ϕ) (5) до (1, 3) и после облучения TlN_3 (2, 4, 5) светом $\lambda = 365$ нм интенсивностью $I = 1.0 \times 10^{14}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$.

тофилтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении V_ϕ использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [19]. Измерения i_ϕ и U_ϕ проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [20]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 при давлении $\sim 10^{-4}$ Па, используя устройство [21], при давлении 101.3 кПа на спектрофотометре Specord M-40 с приставкой на отражение $8^\circ d$ [22]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом таллия, таллием и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [23]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азид таллия изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ-1000.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате анализа кинетических закономерностей фотолиза и фототока азид таллия разными методами синтеза в зависимости от интенсивности ($I = 1 \times 10^{13} - 1 \times 10^{16}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) и спектрального состава (350–1000 нм) падающего света было установлено, что азид таллия независимо от метода его приготовления проявляет общие кинетические закономерности. При облучении образцов светом $\lambda = 365$ нм в области интенсивного освещения ($I > 1 \times 10^{14}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) при $T = 293$ К на кинетических кривых V_ϕ можно выделить не-

сколько участков: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III), насыщения (IV) и спада (V) (рис. 1, кривая 1). Время реализации разных участков кинетических кривых V_ϕ , а также значения V_ϕ зависят от интенсивности падающего света. Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению V_ϕ , а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых. На рис. 2 (кривая 1) приведены спектральные распределения V_ϕ и i_ϕ , построенные по стационарным значениям V_ϕ и i_ϕ . Видно, что длинноволновый край V_ϕ и i_ϕ для $\text{TlN}_3(\text{A})$ находится при $\lambda < 450$ нм.

Различные виды предварительных обработок, которые приводят к частичному разложению азид таллия (прогрев в вакууме 1×10^{-5} Па в интервале температур 340–420 К, облучение светом, “старение” образцов, обработка в восстановительной среде), уменьшают или полностью устраняют начальный максимум (участок I) на кинетических кривых V_ϕ . Повторное (после прерывания света на участках I и II) освещение образцов не приводит к заметному изменению V_ϕ на II, III, IV участках кинетических кривых V_ϕ (рис. 1, кривые 2, 3) и кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ . Предварительное экспониро-

вание образцов в течение 100 мин приводит к монотонному увеличению $V_{\text{ф}}$ до постоянных значений (рис. 1, кривая 4). При этом наряду с увеличением $V_{\text{ф}}$ и $i_{\text{ф}}$ в собственной области поглощения $\text{TiN}_3(\text{A})$ на кривых спектрального распределения $V_{\text{ф}}$ и $i_{\text{ф}}$, появляется новая область фоточувствительности, длинноволновый порог которой простирается до 620 нм (рис. 2, кривая 2). Более продолжительное воздействие на образцы света приводит к снижению $V_{\text{ф}}$. В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое понижение фоточувствительности $\text{TiN}_3(\text{A})$ связано с затемнением поверхности образца твердофазным продуктом фотолиза и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных $\text{TiN}_3(\text{A})$ квантов света.

После прекращения экспонирования на разных участках кинетических кривых скорости фотолиза наблюдается участок темнового постгазо-выделения (ТП) (рис. 1). Видно, что кривые ТП состоят из двух участков – “быстрого” и “медленного”. По мере увеличения времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность ТП возрастает, причем по мере понижения температуры и интенсивности падающего света уменьшается временной интервал “медленной” составляющей ТП. Установлено, что независимо от интенсивности падающего света и времени предварительного экспонирования кривые ТП спрямляются в координатах $\ln c_{\text{N}_2} = f(\tau)$. По тангенсу угла наклона зависимости $\ln c_{\text{N}_2} = f(\tau)$ оценили значения констант скорости (k) после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых $V_{\text{ф}}$:

Участок	I	II	III
$k \times 10^3, \text{с}^{-1}$	21.6 ± 1.1	16.0 ± 0.8	2.7 ± 0.14

При изучении топографии твердофазного продукта фотолиза азиды таллия установлено, что при интенсивностях $I = 4 \times 10^{14} - 8 \times 10^{15}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ и временах облучения образцов ($\lambda = 365$ нм), соответствующих достижению участков I и II кинетической кривой $V_{\text{ф}}$, на кривых распределения частиц по размерам можно выделить максимумы, свидетельствующие о преимущественном формировании частиц размером 40–60 и 100–120 Å сферической формы, а при интенсивностях $I = 1 \times 10^{13} - 1 \times 10^{14}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ формируются частицы размером 100–120 Å. Установлено, что число частиц на поверхности экспонированного при $\lambda = 365$ нм и $I = 3.17 \times 10^{14}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ (участок I кинетической кривой $V_{\text{ф}}$) $\text{TiN}_3(\text{A})$ составляет $\approx 10^{11} - 10^{12} \text{см}^{-2}$. При увеличении времени облучения азиды таллия до участка III частицы фотолитического таллия достигают размера 0.1–1.2 мкм

и приобретают огранку. При больших временах освещения, соответствующих временам достижения участка IV, поверхность образцов практически полностью покрывается фотолитическим таллом.

Для определения числа частиц при фотолизе $\text{TiN}_3(\text{A})$ воспользовались подходом, предложенным в [24]. При незначительных степенях фоторазложения $\text{TiN}_3(\text{A})$ [10], когда перекрыванием частиц фотолитического таллия можно пренебречь, а концентрацию потенциальных центров роста (T_n^+) считать постоянной, скорость формирования ядер может быть определена [24]:

$$W = 2\pi \frac{M^2}{d^2} z_0 \frac{W_{\text{уд}}^3}{m^2} (m^2 t^2 - 2mt + 2 - 2e^{-mt}),$$

где M – молярная масса таллия, d – эффективная плотность таллия, $W_{\text{уд}}$ – удельная скорость образования частиц фотолитического таллия, z_0 – концентрация потенциальных центров образования частиц таллия, m – параметр, определяемый по тангенсу угла наклона зависимости $n/t^3 - W/t^3$ ($m = 4.7 \times 10^{-3} \text{с}^{-1}$).

Удельную скорость ($W_{\text{уд}} = 5.2 \times 10^{-11}$ моль $^{-1} \text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$) и концентрацию потенциальных центров образования частиц таллия ($z_0 = 1.36 \times 10^{11} \text{см}^{-2}$) оценили по уравнениям [24]:

$$W_{\text{уд}} = \frac{2m(\beta t_{\text{max}}^3 - n_{\text{max}})}{\pi g s_g}, \quad z_0 = \frac{3\beta d^2}{2\pi M^2 W_{\text{уд}}^3},$$

где t_{max} – время достижения максимальной скорости; n_{max} – количество прореагировавшего к этому времени вещества; β – параметр, определяемый экстраполяцией анаморфозы $n/t^3 - W/t^3$ до оси ординат; g – навеска исходного вещества ($g = 5.1 \times 10^{-7}$ моль); s_g – удельная поверхность образца ($s_g = 1.5 \times 10^6 \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$). Видно, что концентрация потенциальных центров образования частиц таллия удовлетворительно совпадает с числом частиц, установленным по данным электронной микроскопии.

Длинноволновый край ДО азиды таллия находится при $\lambda = 440$ нм (рис. 3). Обработка образцов светом $\lambda = 365$ нм в интервале интенсивностей $I = 8.56 \times 10^{14} - 1.27 \times 10^{16}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азиды таллия, приводит к существенному изменению вида спектральных кривых ДО в области $\lambda \geq 440$ нм. При временах облучения, соответствующих реализации участков I и II на кинетических кривых $V_{\text{ф}}$, наряду с уменьшением ДО в диапазоне 400–800 нм, на спектральных кривых ДО формируются две полосы с максимумами в области $\lambda = 430 - 500$ нм и $\lambda = 585$ нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки

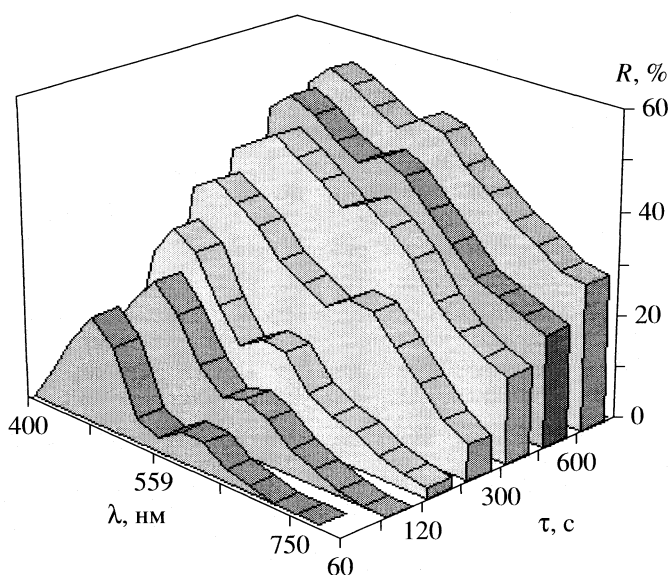


Рис. 3. Изменение отражательной способности $\text{TIN}_3(\text{A})$ в зависимости от времени облучения светом $\lambda = 365 \text{ нм}$ и $I = 3.17 \times 10^{14} \text{ квант см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

до участка III приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра. На рис. 4 приведены результаты сопоставления изменений отражательной способности (S) $\text{TIN}_3(\text{A})$ при различных временах и интенсивностях облучения ($\lambda = 365 \text{ нм}$) с кинетическими кривыми накопления фотолитического таллия (N), рассчитанными из кинетических кривых $V_{\text{ф}}$ при различных интенсивностях падающего света. Видно, что наблюдается совпадение кинетических зависимостей изменения S и N . В табл. 1 приведены константы скорости фотоллиза $\text{TIN}_3(\text{A})$ и накопления частиц таллия с $d = 40\text{--}50 \text{ \AA}$ (k_3) и $d = 100\text{--}120 \text{ \AA}$ (k_4), оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S = f(\tau)$ и $\ln c_{\text{Me}} = f(\tau)$.

Полученные в настоящей работе и ранее [10, 15, 18, 23] данные свидетельствуют, прежде всего, о том, что основными продуктами фотоллиза $\text{TIN}_3(\text{A})$ в условиях высокого вакуума являются металлический таллий и газообразный азот. Причем продукты фотоллиза $\text{TIN}_3(\text{A})$ образуются в стехиометри-

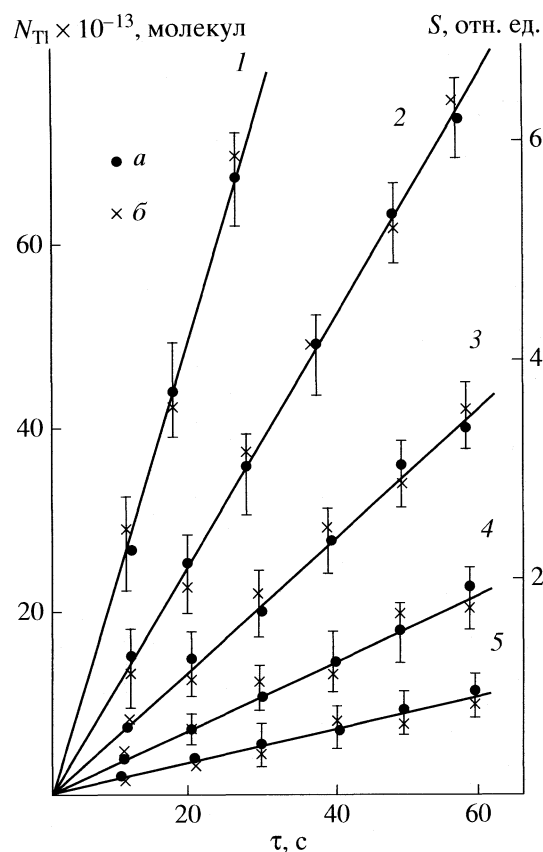


Рис. 4. Сопоставление количества фотолитического таллия (N_{Tl}) и площадей (S), соответствующих изменению диффузного отражения $\text{TIN}_3(\text{A})$ в зависимости от интенсивности падающего света, $\lambda = 365 \text{ нм}$, $I = 1.27 \times 10^{15}$ (1), 6.34×10^{14} (2), 3.17×10^{14} (3), 1.8×10^{14} (4), $8 \times 10^{13} \text{ квант см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (5); а – данные масс-спектрометрии (N_{Tl}), б – данные спектрофотометрии (S).

ческом соотношении и в основном на поверхности образцов, а наблюдаемые в результате облучения изменения на спектральных кривых ДО $\text{TIN}_3(\text{A})$ (рис. 3), кинетических кривых и кривых спектрального распределения $V_{\text{ф}}$ и $i_{\text{ф}}$ обусловлены образованием частиц таллия.

Для выяснения механизма влияния таллия на фотоллиз $\text{TIN}_3(\text{A})$ были измерены вольтамперные

Таблица 1. Константы скорости фотоллиза $\text{TIN}_3(\text{A})$ и накопления частиц таллия (k_i , с^{-1}), рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотоллиза ($k_{1\text{ф}}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1\text{ДО}}$)

I , квант $\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$	$k_{1\text{ф}} \times 10^2$	$k_{1\text{ДО}} \times 10^2$	$k_3 \times 10^3$	$k_4 \times 10^3$
8.56×10^{14}	2.80 ± 0.25	2.70 ± 0.28	1.50 ± 0.15	3.00 ± 0.25
1.60×10^{15}	4.60 ± 0.35	4.50 ± 0.35	2.50 ± 0.20	5.10 ± 0.45
3.17×10^{15}	6.20 ± 0.45	6.00 ± 0.45	3.20 ± 0.30	5.80 ± 0.55
6.34×10^{15}	6.50 ± 0.50	6.40 ± 0.50	3.50 ± 0.30	6.00 ± 0.50
1.27×10^{16}	6.80 ± 0.55	6.50 ± 0.50	3.90 ± 0.40	6.50 ± 0.60

Таблица 2. Контактная разность потенциалов (В) между азидом таллия, таллием и относительным электродом из платины

Образец	Давление, Па				
	1×10^5	1×10^{-5}	1×10^{-5} (I)	1×10^{-5} (II)	1×10^{-5} (III)
TiN ₃ (A)	+0.70	+0.50	+0.10	+1.10	+1.00
Tl	+1.00	+1.08	+1.08		

Обозначения: I – после предварительной тепловой обработки при 350 К в течение 90 мин, II – после предварительного фотолиза при $\lambda = 365$ нм, $I = 1 \times 10^{14}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, III – после предварительного термолиза при 550 К в течение 180 мин.

характеристики (ВАХ), U_{ϕ} систем TiN₃(A)–Ti (продукт фотолиза) и КРП.

Из анализа ВАХ и результатов измерений КРП (табл. 2) было установлено, что в области контакта TiN₃(A)–Ti (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запирающий электрический слой, контакт TiN₃(A)–Ti проявляет выпрямляющие свойства. Полярность U_{ϕ} (рис. 3), оставаясь неизменной по всему спектру, соответствует положительному знаку со стороны азидаталлия, а кривые

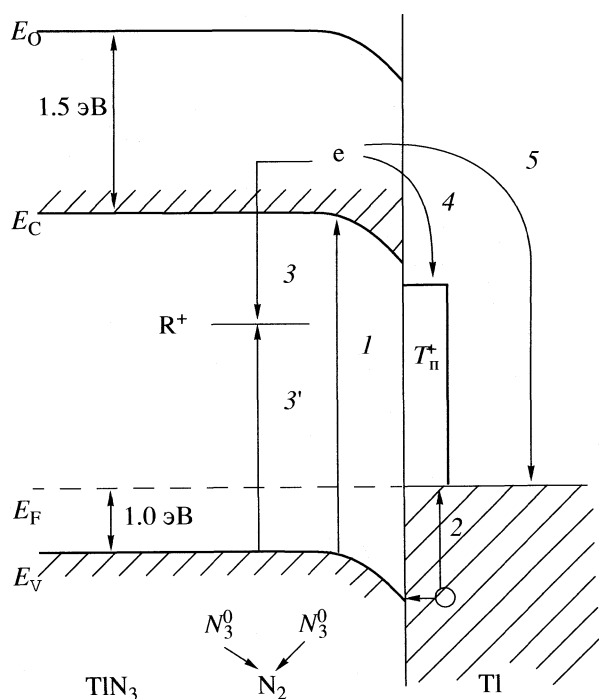
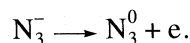


Рис. 5. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы TiN₃(A)–Ti, E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_O – уровень вакуума, R – центр рекомбинации.

спектрального распределения U_{ϕ} , V_{ϕ} , i_{ϕ} коррелируют друг с другом. Генерация U_{ϕ} прямо свидетельствует о формировании в процессе фотолиза TiN₃(A) микрогетерогенных систем TiN₃(A)–Ti, темновые и фотопроцессы на границе раздела которых обеспечивают увеличение V_{ϕ} и i_{ϕ} в собственной области поглощения азидаталлия (рис. 1, 2), а также появление новой длинноволновой области фоточувствительности (рис. 2). Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [8–20, 22, 23]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания фотолиза у предварительно фоторазложившихся препаратов азидаталлия по сравнению с фотораспадом свежеприготовленных. На рис. 5 приведена диаграмма энергетических зон контакта TiN₃(A)–Ti, при построении которой использованы результаты измерений КРП, ВАХ, данные по спектральному распределению U_{ϕ} , V_{ϕ} и i_{ϕ} , а также результаты измерений внешнего фотоэффекта [25].

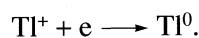
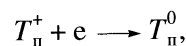
При воздействии света из области собственного поглощения азидаталлия имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азидаталлии (рис. 5, переход 1)



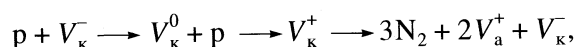
Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой V_{ϕ} (при $\tau = 60$ с), составляет 2.7×10^{-3} , то часть генерированных носителей заряда рекомбинирует (рис. 5, переходы 3)



где R^+ – центр рекомбинации, а также перераспределяются в контактном поле, сформированном вследствие несоответствия между термоэлектронными работами выхода азидаталлия и фотоэлектрического таллия и наличием собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) [19], с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости азидаталлия на уровни СПЭС (T_n^+) или непосредственно в металл (Tl^+) (рис. 5, переходы 4, 5)

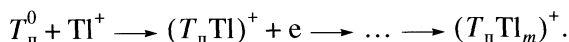


Концентрация дырок в области пространственного заряда азидаталлия по сравнению с концентрацией их в необлученном азиде будет возрастать. Это возрастание приводит к соответствующему увеличению i_{ϕ} и V_{ϕ} по принимаемым для фотолиза азидаталлия реакциям образования азота:



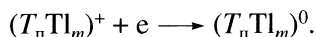
где V_a^+ и V_k^- – анионная и катионная вакансии.

При фотолизе азидов таллия одновременно с выделением азота образуется и фотолитический таллий. Формирование частиц фотолитического таллия, по нашему мнению, происходит с участием СПЭС

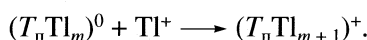


Наблюдаемое уменьшение V_ϕ на начальном участке (I) кинетических кривых в процессе и после экспонирования образцов подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического таллия формируются микрогетерогенные системы азидов таллия–таллий (продукт фотолиза).

Генерированные в области пространственного заряда азидов таллия пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном вследствие несоответствия между термоэлектронными работами выхода азидов таллия и фотолитического таллия, с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости $TlN_3(A)$ в металл (рис. 5, переход 5)



Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из фотолитического таллия в валентную зону азидов таллия (рис. 5, переход 2). Эти процессы, во-первых, приводят к возрастанию концентрации дырок и, как следствие, к увеличению V_ϕ (участок III); во-вторых, могут стимулировать диффузию межузельных ионов таллия к растущим частицам



При этом формируется фото-ЭДС (U_ϕ) положительного знака со стороны азидов таллия, которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц.

При воздействии на системы $TlN_3(A)$ –Тл света из длинноволновой области спектра происходит фотоэмиссия дырок из металла в валентную зону азидов таллия (рис. 5, переход 2), что приводит к появлению U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ у предварительно фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. Обнаруженные закономерности изменения под действием фотолитического таллия фоточувствительности азидов таллия в длинноволновой области спектра согласуются с изложенным. Действительно, формируется U_ϕ положительного знака со стороны азидов таллия, энергетическое положение длинноволнового порога U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ для систем $TlN_3(A)$ –Тл удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода дырок из таллия в валентную зону азидов таллия (рис. 5, переход 2).

Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц фотолитического таллия рас-

считали время, в течение которого подвижный ион Tl^+ нейтрализует локализованный электрон (3) или диффундирует к нейтральному центру $(T_n Tl_m)^0$. Время релаксации по механизму дрейфа ионов таллия в кулоновском поле к локализованному электрону равно максвелловскому времени релаксации [26, 27]

$$\tau_i = \varepsilon / 4\pi\sigma,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon_{TlN_3(A)} = 3.95$ [26]), σ – удельная проводимость при $T = 293$ К, $\sigma_{TlN_3(A)} \approx (1.0\text{--}1.5) \times 10^{-12}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, $\tau_i \approx 1.82 \times 10^{-2}$ с. Константа скорости фотолиза при этом составит $k^I = 1/\tau_i \approx 54.9$ с $^{-1}$.

Среднее время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [26, 27]:

$$\tau_n = e^2(\sigma a k_B T)^{-1},$$

где e – заряд электрона, a – постоянная решетки $TlN_3(A)$ ($a_{TlN_3(A)} = 6.23 \times 10^{-8}$ см), $T = 293$ К, k_B – постоянная Больцмана. Расчетное значение $\tau_n = 66$ с, константа скорости фотолиза при этом составляет $k^{II} = 1/\tau_n \approx 1.51 \times 10^{-2}$ с $^{-1}$. Совпадение констант скорости фотолиза (табл. 1) с k^{II} дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза $TlN_3(A)$ является диффузия межузельных катионов таллия к нейтральному центру $(T_n Tl_m)^0$.

Работа поддержана грантом Президента РФ по поддержке ведущих научных школ ВНШ 00-15-97368.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. 263 с.
2. Савельев Г.Г., Гаврищенко Ю.В., Захаров Ю.А. // Изв. вузов. Физика. 1968. Т. 71. № 7. С. 2.
3. Deb S.K. // Trans. Farad. Soc. 1969. V. 65. P. 3187.
4. Evans B.L., Yoffe A.D. // Proc. Roy. Soc. 1959. V. 250. P. 364.
5. Verneker V.R.P., Forsygl A.C. // J. Phys. Chem. 1967. V. 72. № 12. P. 3736.
6. Jacobs R.W.M., Tompkins F.C., Verneker V.R.P. // Ibid. 1962. V. 66. P. 1113.
7. Verneker V.R.P. // Ibid. 1968. V. 72. № 5. P. 1733.
8. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 2. С. 44.
9. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. и др. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 5. С. 387.
10. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 9. С. 24.
11. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663.
12. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Там же. 2008. Т. 82. № 2. С. 362.

13. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 6. С. 1124.
14. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 20.
15. Власов А.П., Суровой Э.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1465.
16. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 927.
17. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Там же. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308.
18. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 12. С. 15.
19. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Там же. 2002. Т. 21. № 7. С. 74.
20. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27.
21. Турова А.И., Адушев Г.П., Суровой Э.П. и др. А.с. 1325332 СССР. // Б.И. 1987. № 27.
22. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2006. № 3. С. 17.
23. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. // Там же. 2005. № 7. С. 15.
24. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и механизм. М.: Наука, 1980. 264 с.
25. Колесников Л.В. Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакций разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1978. 21 с.
26. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 399 с.
27. Evans B.L., Joffe A.D., Grey P. // Chem. Rev. 1959. V. 59. № 4. P. 519.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.572.5

РЕКОМБИНАЦИЯ ЗАРЯДА В ВОЗБУЖДЕННЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСАХ С ДВУМЯ ПОЛОСАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2009 г. В. Н. Ионкин*, А. И. Иванов*, Э. Воте**

*Волгоградский государственный университет, Россия

**Женевский университет, Швейцария

E-mail: physic@vlink.ru, eric.vauthey@chiphy.unige.ch

Поступила в редакцию 10.04.2008 г.

В рамках стохастического подхода исследована динамика рекомбинации заряда в фотовозбужденном донорно-акцепторном комплексе, состоящем из 1,2,4-триметоксибензола (электронный донор) и тетрацианэтилена (электронный акцептор) в ряде полярных растворителей: ацетонитрил, валеронитрил и октанонитрил. Энергия Гиббса рекомбинации заряда, энергии реорганизации среды и квантовых колебательных степеней свободы найдены из фитинга стационарного спектра поглощения, параметры электронной связи определены из анализа временных зависимостей населенности ионного состояния в растворе ацетонитрила. С помощью сравнения результатов численного моделирования с экспериментальными данными показано, что рассматриваемая нестационарная модель количественно описывает динамику рекомбинации заряда и ее зависимость от несущей частоты импульса возбуждения и релаксационных свойств растворителя.

Фотовозбуждение полосы с переносом заряда донорно-акцепторных комплексов (ДАК) ведет к формированию контактных ион-радикальных пар, дальнейшая судьба которых определяется конкуренцией двух процессов – рекомбинацией в основное состояние и образованием свободных ионов. В основе этих процессов, как и многих других химических реакций, лежит перенос электрона [1].

Исследования кинетики рекомбинации ДАК показали, что ее скорость k_{CR} монотонно нарастает с уменьшением величины энергетической щели, отделяющей возбужденное состояние от основного [2–8], и с хорошей точностью может быть описана выражением $\ln k_{CR} = a + b\Delta G_{CR}$ [2], где ΔG_{CR} – энергия Гиббса рекомбинации заряда, a и b – некоторые постоянные. Для большинства комплексов наклон составляет ~1.34 декады на 1 эВ. Это поведение качественно отличается от колоколообразной зависимости, предсказанной Маркусом [9], и указывает на отличие механизма рекомбинации возбужденных ДАК от маркусовского, по крайней мере, в нормальной области, где величина энергии Гиббса рекомбинации меньше энергии реорганизации среды.

Для объяснения закономерностей, наблюдаемых в рекомбинации возбужденных ДАК, предполагается, что здесь важную роль играет неравновесность среды, формируемая коротким возбуждающим импульсом [10]. Оригинальная модель [10] включала только реорганизацию классических мод среды и предсказывала очень сильную неэкспонен-

циальность рекомбинации, в то время как в эксперименте наблюдалась почти экспоненциальная кинетика. В [11–13] показано, что учет реорганизации квантовых высокочастотных колебательных мод комплекса приближает кинетику рекомбинации к экспоненциальной. Кроме того, установлено, что неадиабатическая модель (переходы между диабатическими состояниями, индуцируемые относительно слабым взаимодействием между ними), учитывающая неравновесность среды и реорганизацию высокочастотных мод (назовем ее модель А), дает количественное описание не только кинетики рекомбинации, но и ее зависимости от динамических свойств растворителя и несущей частоты возбуждающего импульса [13].

Существует также альтернативная модель (модель Б), объясняющая монотонное нарастание скорости рекомбинации ДАК с уменьшением энергетической щели, которая основывается на предположении, что взаимодействие между диабатическими состояниями является сильным и рекомбинацию ДАК следует рассматривать как переход между верхним и нижним адиабатическими состояниями, индуцируемый оператором неадиабатичности [14–16]. Поскольку обе модели дают вполне удовлетворительное объяснение наблюдаемой зависимости скорости k_{CR} от величины энергетической щели, остается вопрос какой из двух механизмов реализуется в конкретных ДАК. Однозначно ответить на этот вопрос могло бы экспериментальное наблюдение закономерности, присущей только одной модели. Одна из таких за-

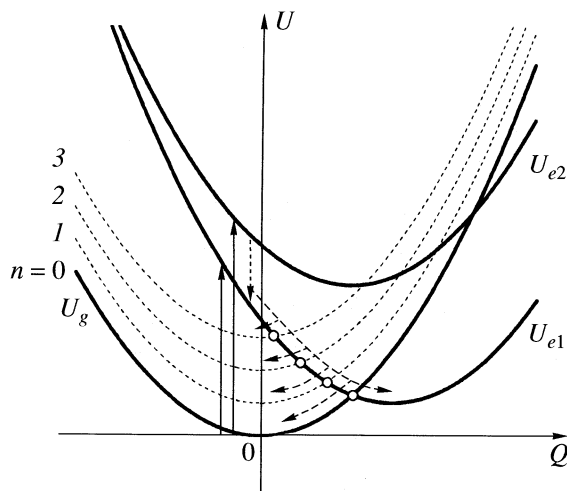


Рис. 1. Термы состояний ДАК, участвующих в переходах при возбуждении полос СТ1 и СТ2 (вертикальные стрелки). Стрелка точечным пунктиром обозначает безызлучательный переход. Пунктиром изображены колебательные подуровни основного электронного состояния. Пунктирные стрелки показывают направления релаксации системы до и после нетермических переходов.

кономерностей связана с двухстадийным характером рекомбинации. На первой стадии рекомбинация протекает параллельно с ядерной релаксацией и будучи неравновесной является неэкспоненциальной. Вторая же стадия протекает после ядерной релаксации и является стационарной. В модели Б скорость на второй стадии всегда больше, чем на первой [15], тогда как в модели А возможны оба варианта. В частности, для реакций, протекающих в нормальной маркусовской области, скорость рекомбинации на термической стадии может быть много меньше, чем на нетермической благодаря большому активационному барьеру, разделяющему ионное и нейтральное состояния. Хотя это предсказание модели А почти никогда не находит подтверждения в экспериментальных данных, само по себе это не является сильным аргументом против этой модели, поскольку подавляющая часть переходов может протекать на нетермической стадии, что приводит к ненаблюдаемости термической стадии [11, 13].

В работе [17] выполнено исследование динамики рекомбинации заряда в комплексе, состоящем из 1,2,4-триметоксибензола (ТМБ) и тетрацианэтилена (ТСНЕ) в ряде полярных растворителей. Этот комплекс характеризуется двумя полосами поглощения с переносом заряда (СТ1 и СТ2), максимумы которых расположены на длинах волн 655 и 434 нм соответственно. Исследование динамики рекомбинации фотовозбужденного комплекса в ацетонитриле (АСН) выявило ее двухстадийный характер – первая стадия очень быстрая и вторая медленная. В более вязких рас-

творителях реакция полностью заканчивается на быстрой стадии и не зависит от длины волны возбуждающего импульса. Распад состояния с переносом заряда в АСН после возбуждения на длине волны 620 нм характеризуется эффективным временем 30–80 фс, причем сигнал на временах порядка 0.5 пс затухает практически до нуля. При возбуждении ТМБ/ТСНЕ импульсом с длиной волны 480 нм двухстадийность динамики распада выражена наиболее ярко: первая стадия характеризуется столь же коротким временем, как и в предыдущем случае, тогда как вторая стадия является медленной с характерным временем, существенно большим 100 пс.

Цель данной работы – теоретическое исследование динамики рекомбинации возбужденных комплексов ТМБ/ТСНЕ в ряде полярных растворителей и влияния на нее длины волны импульса накачки в рамках модели А.

Модель сверхбыстрой рекомбинации заряда в донорно-акцепторных комплексах с двумя полосами поглощения

Рассматриваемый в данной работе комплекс, состоящий из ТМБ и ТСНЕ, принадлежит к весьма обширной группе ДАК, демонстрирующих две полосы поглощения с переносом заряда [17, 18]. Предполагается, что эти полосы соответствуют двум переходам в различные электронные состояния ДАК. Переходы, соответствующие полосам СТ1 и СТ2, характеризуются различными наборами энергетических параметров переноса электрона и, вероятно, относятся к комплексам с различной геометрией [18].

Схема электронных термов, участвующих в переходах при возбуждении полос СТ1 и СТ2, представлена на рис. 1. Возбуждение ДАК импульсом с длиной волны 620 нм приводит к заселению только терма U_{e1} (см. рис. 2). Рекомбинация заряда в этом случае должна быть очень похожа на рекомбинацию в комплексах с одной полосой поглощения, которые хорошо описываются двухуровневыми моделями. Более сложная ситуация создается при возбуждении ДАК импульсом с длиной волны 480 нм. Такой импульс приводит к образованию волновых пакетов на термах обоих возбужденных состояний U_{e1} и U_{e2} вследствие перекрытия полос СТ1 и СТ2 в этой области спектра. Отличие эволюции волнового пакета, созданного на терме U_{e1} , от предыдущего случая обусловлено только различием их начальных положений. У возбужденного состояния на терме U_{e2} имеется больше возможных путей дальнейшей эволюции. Во-первых, возможна прямая рекомбинация заряда, представляемая как непосредственный переход из состояния $|e2\rangle$ в основное состояние. В работе [17] было однако показано, что такой переход должен был бы протекать мно-

го медленнее наблюдаемого экспериментально вследствие большой величины энергетической щели. Во-вторых, система может совершить безызлучательный переход из $|e2\rangle$ в $|e1\rangle$. Такой переход будет близким к вертикальному, если время перехода много меньше времени релаксации растворителя. При этом избыток энергии выделяется на внутримолекулярных колебаниях комплекса.

В дальнейшем считаем, что волновой пакет, созданный на терме U_{e2} , мгновенно вертикально переходит на терм U_{e1} . Это предположение означает, что мы пренебрегаем разницей в движении волнового пакета по термам U_{e1} и U_{e2} на временах безызлучательного перехода между этими состояниями. Данное приближение сводит расчет динамики рекомбинации заряда в рассматриваемой трехуровневой модели к расчету в рамках двухуровневой модели, детально описанной в работах [11, 13].

Диабатические поверхности энергии Гиббса основного и двух возбужденных состояний в координатах Q_i представим в виде

$$U_g^{(n)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m Q_i^2 + n\hbar\Omega, \quad (1)$$

$$U_{e1} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m (Q_i - (2E_{ri}^{(1)})^{1/2})^2 - \Delta G_{CR}^{(1)}, \quad (2)$$

$$U_{e2} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m (Q_i - (2E_{ri}^{(2)})^{1/2})^2 - \Delta G_{CR}^{(2)}. \quad (3)$$

Здесь Ω – частота внутримолекулярной колебательной моды, $E_{ri}^{(j)}$ – энергия реорганизации i -ой моды растворителя для перехода из основного в j -ое возбужденное состояние, которая связана с ее весом x_i в функции релаксации (4) соотношением $x_i = E_{ri}^{(j)}/E_r^{(j)}$, $E_r^{(j)} = \sum_i E_{ri}^{(j)}$.

Введение многомерных поверхностей позволяет описывать химические превращения в средах, характеризующихся несколькими временами релаксации τ_i [19–21]. Эти времена обычно ассоциируются с различными релаксационными модами, а функция релаксации среды $X(t)$ записывают в виде:

$$X(t) = \sum_{i=1}^m x_i e^{-t/\tau_i}, \quad \sum_{i=1}^m x_i = 1, \quad (4)$$

где m – число релаксационных мод. Известно, что случайный процесс с функцией автокорреляции вида (4) может быть представлен многомерным гауссовым случайным процессом с одноэкспоненциальными функциями автокорреляции $\exp(-t/\tau_i)$ в каждом измерении [22]. Каждому из них можно

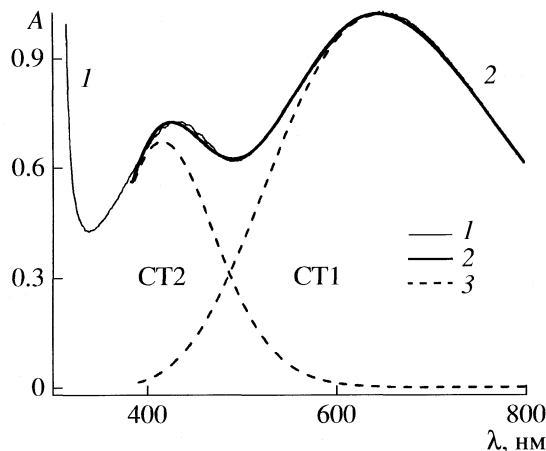


Рис. 2. Стационарный оптический спектр поглощения ТМВ/ТСНЕ в АСН (1) и его аппроксимация суммой двух слагаемых вида (12) (2); полосы СТ1 и СТ2 – 3.

сопоставить независимую координату реакции Q_i . Это и дает возможность описывать релаксацию системы уравнениями диффузии вдоль каждой из координат.

В предлагаемом подходе эволюция системы описывается стохастическими уравнениями Лиувилля [23, 24] для функции распределения вероятности обнаружить частицу в окрестности точки $(Q_1, \dots, Q_m)$ в момент времени t на терме возбужденного состояния $\rho_{e1}(Q_1, \dots, Q_m, t)$, и на n -ом подуровне терма основного состояния $\rho_g^{(n)}(Q_1, \dots, Q_m, t)$

$$\frac{\partial \rho_{e1}}{\partial t} = \hat{L}_e \rho_{e1} - \sum_n k_{nj}(Q_1, \dots, Q_m)(\rho_{e1} - \rho_g^{(n)}), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_g^{(n)}}{\partial t} = & \hat{L}_g \rho_g^{(n)} - k_{nj}(Q_1, \dots, Q_m)(\rho_g^{(n)} - \rho_{e1}) + \\ & + \frac{1}{\tau_v^{(n+1)}} \rho_g^{(n+1)} - \frac{1}{\tau_v^{(n)}} \rho_g^{(n)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\hat{L}_g$ и $\hat{L}_{e1}$ – операторы Смолуховского, описывающие диффузионное движение на термах U_g , включая его колебательные повторения, и U_{e1} , соответственно

$$\begin{aligned} \hat{L}_g = & \sum_{i=1}^m \frac{1}{\tau_i} \left(1 + Q_i \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right), \\ \hat{L}_{e1} = & \sum_{i=1}^m \frac{1}{\tau_i} \left(1 + (Q_i - (2E_{ri}^{(1)})^{1/2}) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2 \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

$\langle Q_i^2 \rangle = k_B T$ – дисперсия равновесного распределения вдоль соответствующей координаты, k_B и T –

константа Больцмана и температура соответственно. Предполагается также, что реализуется одноквантовый механизм релаксации высокочастотных колебаний, в котором происходят только переходы между соседними колебательными подуровнями $n \rightarrow n-1$, протекающие со скоростью $1/\tau_v^{(n)}$. Далее полагаем

$$\tau_v^{(n)} = \tau_v^{(1)}/n, \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (8)$$

Обоснование этой зависимости дано в работе [12].

Электронные переходы между возбужденным состоянием $|e1\rangle$ и n -ым колебательным подуровнем основного состояния $|g\rangle$ описываются скоростями $k_{nj}(Q_1, \dots, Q_m)$, имеющими вид [23, 24]

$$k_{nj} = \frac{2\pi V_{nj}^2}{\hbar} \delta(U_{e1} - U_g^{(n)}) = \frac{2\pi V_{nj}^2}{\hbar} \delta(z - z_n^\dagger), \quad (9)$$

$$V_{nj}^2 = V_{elj}^2 F_{n1}, \quad F_{n1} = \frac{S_1^n e^{-S_1}}{n!}.$$

Здесь $z = \sum (2E_{ri}^{(1)})^{1/2} Q_i$ – коллективная энергетическая координата реакции, $z_n^\dagger = E_r^{(1)} + \Delta G_{CR}^{(1)} - n\hbar\Omega$ – точки пересечения термов U_{e1} , $U_n^{(g)}$, F_{nj} – факторы Франка–Кондона, $S_j = E_{rv}^{(j)}/\hbar\Omega$, и $E_{rv}^{(j)}$ – факторы Хуанга–Риса и энергия реорганизации внутримолекулярной высокочастотной моды для перехода между основным и возбужденным состоянием U_{ej} . В выражениях (9) индекс $j = 1, 2$ указывает на значение V_{el} в комплексах, полученных путем возбуждения полос СТ1 или СТ2 соответственно.

Сформулируем начальные условия. Предположим, что импульс накачки достаточно короткий и напряженность электрического поля в нем имеет вид: $E(t) = E_0 \exp(-i\Omega_e t - t^2/\tau_e^2)$. Это предположение позволяют с хорошей точностью рассчитать начальное распределение на возбужденном терме U_{ej} [25]:

$$\rho_{ej}(Q, t=0) = Z^{-1} \sum_n \frac{S_j^n e^{-S_j}}{n!} \times$$

$$\times \exp \left[- \frac{\left(\Delta G_e^{(j)} + \sum_i^m (2E_{ri}^{(j)})^{1/2} Q_i \right)^2}{2\hbar^2} - \sum_i^m \frac{Q_i^2}{2k_B T} \right]. \quad (10)$$

Здесь введено обозначение $\Delta G_e^{(j)} = \hbar\Omega_e + \Delta G_{CR}^{(j)} - E_r^{(j)}$.

Система дифференциальных уравнений (5)–(6) совместно с начальными условиями (10) определяет математическую модель рекомбинации заряда в фотовозбужденных ДАК. Для сравнения с экспериментальными данными вводится населенность ионного состояния $P(t)$, которая вычисляется следующим образом:

$$P(t) = \int \rho_{e1}(Q_1, \dots, Q_m, t) dQ_1 \dots dQ_m. \quad (11)$$

Предлагаемая в настоящей работе модель исследовалась численно с применением разработанных ранее методов броуновского моделирования [25, 26]. В расчетах использовалось 10^5 случайных траекторий.

Определение параметров электронных переходов из спектров поглощения

Для определения энергетических параметров электронных термов использовалась информация, содержащаяся в стационарных оптических спектрах поглощения комплекса ТМВ/ТСНЕ в растворе АСН. С целью разделения полос и определения вкладов каждой из них спектр был аппроксимирован суммой двух асимметричных функций Гаусса. После этого каждая из полос поглощения аппроксимировалась следующим выражением [27–31]:

$$A_j(\omega_e) = C_j \sum_n \frac{S_j^n e^{-S_j}}{n!} \times$$

$$\times \exp \left\{ - \frac{[\Delta G_{CR}^{(j)} - E_r^{(j)} - n\hbar\Omega - \hbar\omega_e]^2}{4E_r^{(j)} k_B T} \right\}. \quad (12)$$

На первом этапе определялись энергетические параметры перехода для полосы СТ1: энергия реорганизации среды $E_r^{(1)}$, энергия Гиббса рекомбинации заряда $\Delta G_{CR}^{(1)}$ и S_1 – безразмерный параметр Хуанга–Риса, который пропорционален энергии реорганизации внутримолекулярной колебательной моды. Эффективная частота внутримолекулярной колебательной моды Ω выбрана равной 0.17 эВ, поскольку это значение наиболее часто используется для описания электронных переходов в ароматических ДАК. Наилучший фитинг для СТ1 получен при следующих значениях параметров: $E_r^{(1)} = 1.02$ эВ, $\Delta G_{CR}^{(1)} = -0.39$ эВ и $S_1 = 3.34$.

На следующем этапе определялись энергетические параметры, связанные с полосой СТ2. Для этого оптический стационарный спектр поглощения аппроксимировался двумя слагаемыми вида (12). Все параметры для полосы СТ1, кроме амплитудного коэффициента C_1 , определены на

предыдущем этапе. Эффективная частота внутримолекулярных колебаний для второго перехода также положена равной 0.17 эВ. Поскольку полосы с переносом заряда СТ1 и СТ2 относятся к одному и тому же ДАК, то не следует ожидать сильного различия в энергиях реорганизации среды для этих переходов. В наших расчетах предполагалось, что энергии реорганизации среды в переходах СТ1 и СТ2 совпадают, $E_r^{(2)} = E_r^{(1)}$. Наилучшее приближение к экспериментальному спектру получено при следующих значениях параметров полосы СТ2: $\Delta G_{CR}^{(2)} = -1.48$ эВ, $S^{(2)} = 3.22$.

На рис. 2 приведены экспериментальный и рассчитанный спектры поглощения. Отметим, что получено достаточно хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных практически во всей области полос поглощения с переносом заряда. В следующем параграфе эти параметры используются для моделирования динамики рекомбинации заряда в возбужденных ДАК.

Динамика рекомбинации заряда в возбужденных ДАК

Динамика рекомбинации заряда моделировалась в рамках стохастического подхода методом случайных траекторий. Энергетические параметры электронных переходов СТ1 и СТ2 определены выше, значения остальных модельных параметров следующие: время релаксации колебательной высокочастотной моды $\tau_v^{(1)} = 150$ фс, длительность импульса накачки $\tau_e = 100$ фс [17], динамические характеристики рассматриваемых растворителей представлены в таблице.

Как видно из рис. 2, импульс накачки с длиной волны 620 нм возбуждает только полосу СТ1. Это позволяет разделить определение параметров электронного взаимодействия двух переходов СТ1 и СТ2 на два этапа. На первом этапе используется двухуровневая модель, дающая возможность оценки параметра для перехода из первого возбужденного состояния $|e1\rangle$ в основное состояние $|g\rangle$. Значение V_{e1} подбирается таким, чтобы воспроизвести динамику рекомбинации заряда в ТМВ/ТСНЕ в АСН после возбуждения импульсом с длиной волны 620 нм. Рисунок 3 показывает, что значение $V_{e1} = 0.08$ эВ приводит к хорошему согласию между теоретической и экспериментальной зависимостями. В этом случае электронное взаимодействие достаточно сильное и горячие переходы оказываются настолько эффективными, что термализуется лишь незначительная часть комплексов, практически не наблюдаемая в эксперименте.

При возбуждении на длине волны 480 нм имеется значительное перекрытие полос СТ1 и СТ2 (см. рис. 2) и, следовательно, заселяются оба возбужденных состояния. Вероятность заселения

Времена релаксации τ_i и соответствующие им веса x_i для рассматриваемых в работе растворителей

Растворитель	τ_1	τ_2	x_1	x_2
Ацетонитрил	0.19	0.5 [27]	0.5	0.5
Валеронитрил	0.19	4.7 [32]	0.5	0.5
Октанонитрил	0.19	6.4 [32]	0.23	0.77

того или иного состояния на длине волны импульса накачки λ_e может быть оценена как отношение коэффициента поглощения с переходом в это состояние к суммарному поглощению:

$$W_j(\lambda_e) = A_j(\lambda_e)/A(\lambda_e), \quad (13)$$

где $A(\lambda_e) = A_1(\lambda_e) + A_2(\lambda_e)$ – сумма коэффициентов поглощения на длине волны λ_e . Далее полагалось, что импульс накачки с длиной волны 480 нм формирует волновые пакеты на термах U_{e1} и U_{e2} со статистическими весами W_1 (480) и W_2 (480), соответственно. Начальная форма обоих пакетов вычислялась по формуле (10).

Динамика рекомбинации комплексов возбужденных в состояние U_{e1} рассчитывалась также как и при возбуждении импульсом 620 нм и с теми же параметрами. Разница только в начальных положениях волновых пакетов. В комплексах, возбужденных в состояние U_{e2} , происходит быстрый безызлучательный перенос начального распределения на терм U_{e1} . Рекомбинации в этом случае рассматривается как переход между состояниями $|e1\rangle$ и $|g\rangle$ с параметрами, найденными ранее для

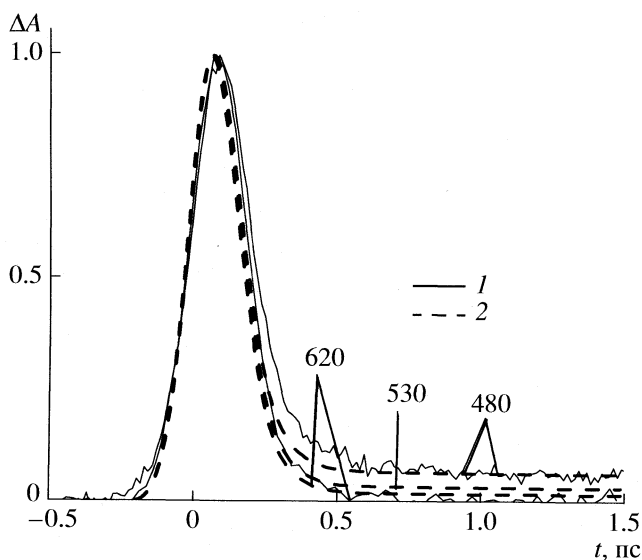


Рис. 3. Временная зависимость населенности возбужденного состояния комплекса ТМВ/ТСНЕ в АСН (эксперимент – 1, результаты численного моделирования – 2). Числа обозначают длины волн импульсов накачки.

этого перехода, за исключением величины электронного матричного элемента перехода. Это предположение отражает разницу в геометрии комплексов, активных в переходах СТ1 и СТ2. Величина V_{el2} подбиралась так, чтобы рассчитанная динамика населенности ионного состояния совпала с экспериментальной. Наилучшее приближение было получено при $V_{el2} = 0.05$ эВ.

Из рис. 3 видно, что модель количественно воспроизводит экспериментальные данные на представленном временном интервале. Отметим, что в этом случае на временах, больших 0.5 пс, появляется плато, которое в рамках предлагаемого подхода интерпретируется как термическая стадия. Высота плато определяется относительным числом комплексов избежавших горячей рекомбинации. Термическая стадия распада возбужденного состояния имеет значительно меньшую эффективную скорость. Характерное время реакции на этой стадии оказывается равным $\tau_{\text{eff}} = 50$ пс. Эксперимент же показывает, что населенность ионного состояния на временах от 0.5 пс до 100 пс практически не изменяется [17], т.е. характерное время реакции много больше полученной оценки 50 пс. Эта разница, по-видимому, обусловлена сольватацией ионов, неучтенной в данной теории. В результате сольватации, протекающей в пикосекундной области, увеличивается межионное расстояние, что ведет к уменьшению величины V_{el2} и замедлению рекомбинации.

На рис. 3 приведена динамика рекомбинации комплексов, возбуждаемых импульсами с длиной волны 530 нм. Результаты этого расчета также хорошо согласуются с экспериментальными данными (не представлены на рисунке).

Отметим, что проведенные исследования выявили слабую зависимость результатов от величины энергии реорганизации среды для переходов во второе возбужденное состояние $E_r^{(2)}$. При вариации этой величины в весьма широких пределах $0.3 \text{ эВ} < E_r^{(2)} < 1.0 \text{ эВ}$ удается получить вполне удовлетворительный фитинг как стационарного спектра поглощения, так и динамики рекомбинации. При этом значения параметров электронного взаимодействия V_{el1} и V_{el2} изменялись очень слабо. Это означает, что истинное значение $E_r^{(2)}$ может заметно отличаться от выбранного в данной работе.

Расчеты динамики рекомбинации заряда в ТМВ/ТСНЕ в более медленных растворителях, валеронитриле и октанонитриле, показали, что эффективность горячей стадии возрастает и термическая стадия становится ненаблюдаемой в полном соответствии с экспериментальными данными [17]. Это поведение является ожидаемым, поскольку с увеличением времени релаксации растворителя

возрастает вероятность нетермических переходов на каждом пересечении термов $U_g^{(n)}$ и U_{el} [33].

В проведенных расчетах были использованы достаточно большие значения электронного матричного элемента перехода V_{elj} . Это обстоятельство требует обсуждения условий применимости теории, так как стохастический подход оправдан только при достаточно малых значениях V_{elj} . Здесь следует учесть, что высокочастотная колебательная мода уменьшает эффективную величину электронного матричного элемента за счет фактора Франка–Кондона. Ранее было показано [11–13], что подавляющее количество горячих переходов происходит в колебательные состояния с большими значениями квантовых чисел n , для которых условие применимости теории $V_{nj} < k_B T$ выполняется.

Таким образом, в работе показано, что экспериментально обнаруженная двухступенчатая динамика рекомбинации заряда в возбужденных комплексах, состоящих из ТМВ и ТСНЕ [17] является отражением двух стадий – горячей и термической. Это экспериментальное наблюдение является прямым свидетельством в пользу нетермического механизма рекомбинации заряда в возбужденных ДАК, описываемого моделью А.

По-видимому, причина того, что двухступенчатая динамика рекомбинации наблюдается только в комплексах с двумя полосами поглощения с переносом заряда заключается в следующем. ДАК являются достаточно лабильными системами и могут существовать в нескольких квазиравновесных конфигурациях. Комплексы, имеющие одну полосу с переносом заряда, поглощают излучение в основном в конфигурациях с наибольшим электронным матричным элементом перехода в ионное состояние. Это очевидное утверждение, поскольку вероятность поглощения пропорциональна квадрату этого матричного элемента. Большая величина матричного элемента приводит к сверхбыстрой рекомбинации заряда, которая заканчивается уже на горячей стадии. Комплексы с двумя полосами поглощения, имеют различные оптимальные геометрии, соответствующие максимальному значению электронного матричного элемента, для переходов в первое и второе возбужденное состояние. В результате ДАК, перешедший во второе возбужденное состояние, после сверхбыстрого безызлучательного перехода в первое возбужденное состояние имеет не оптимальную геометрию для последующей рекомбинации заряда. Меньшая величина матричного элемента перехода приводит к неполной рекомбинации заряда на нетермической стадии и, как следствие, становится наблюдаемой вторая термическая стадия рекомбинации.

Авторы выражают благодарность С.В. Феськову за предоставленную расчетную программу. Работа выполнена при поддержке Российского

фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00534).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov A.M. Charge Transfer in Physics. Chemistry and Biology. Gordon & Breach: Amsterdam, 1995.
2. Asahi T., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 6575.
3. Asahi T., Mataga N. // Ibid. 1991. V. 95. P. 1956.
4. Segawa H., Takehara C., Honda K. et al. // Ibid. 1992. V. 99. P. 503.
5. Benniston C.A., Harriman A., Philp D., Stoddart J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 5298.
6. Gould I.R., Noukakis D., Gomez-Jahn L. et al. // Ibid. 1993. V. 115. P. 4405.
7. Hubig S.M., Bockman T.M., Kochi J.K. // Ibid. 1996. V. 118. P. 3842.
8. Nicolet O., Vauthey E. // J. Phys. Chem. A 2002. V. 106. P. 5553.
9. Marcus R.A. // Ibid. 1956. V. 24. P. 966.
10. Tachiya M., Murata S. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2434.
11. Feskov S.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. // J. Phys. Chem. A 2006. V. 110. P. 11919.
12. Иванов А.И., Ионкин В.Н., Феськов С.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 374.
13. Feskov S.V., Ionkin V.N., Ivanov A.I. et al. // J. Phys. Chem. A 2008. V. 112. P. 594.
14. Frantsuzov P.A., Tachiya M. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 4216.
15. Mikhailova V.A., Ivanov A.I., Vauthey E. // Ibid. 2004. V. 121. P. 6463.
16. Иванов А.И., Михайлова В.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1053.
17. Nicolet O., Banerji N., Pages S., Vauthey E. // J. Phys. Chem. A 2005. V. 109. P. 8236.
18. Voigt E.M. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3611.
19. Garg S., Smyth C. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1294.
20. Jimenez R., Fleming G.R., Kumar P.V., Maroncelli M. // Nature. 1994. V. 369. P. 471.
21. Reid P.J., Barbara P.F. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17311.
22. Risken H. The Fokker-Planck equation. Berlin: Springer, 1989.
23. Zusman L.D. // Chem. Phys. 1980. V. 49. P. 295.
24. Burshtein A.I., Yakobson B.I. // Ibid. 1980. V. 49. P. 385.
25. Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I. et al. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 3643.
26. Gladkikh V., Burshtein A.I., Feskov S.V. et al. // Ibid. Phys. 2005. V. 123. P. 244510.
27. Walker G.C., Akesson E., Johnson A.E. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 3728.
28. Gould I.R., Noukakis D., Gomez-Jahn L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 3830.
29. Gould I.R., Noukakis D., Goodman J.L. et al. // Chem. Phys. 1993. V. 176. P. 439.
30. Wynne K., Galli C., Hochstrasser R.M. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 4797.
31. Wynne K., Reid G.D., Hochstrasser R.M. // Ibid. 1996. V. 105. P. 2287.
32. Gumy J.C., Nicolet O., Vauthey E. // J. Phys. Chem. A 1999. V. 103. P. 10737.
33. Ivanov A.I., Potovoi V.V. // Chem. Phys. 1999. V. 247. P. 245.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6](\text{кр.})$

© 2009 г. С. Н. Соловьев, А. А. Фирер, А. Я. Дупал

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

E-mail: snsol@muctr.ru

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

В калориметрах с изотермической оболочкой измерены при 298.15 К энтальпии взаимодействия $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6](\text{кр.})$ с 0.0524 *m* раствором КОН, с 0.0300 *m* раствором H_2SO_4 , а также энтальпия растворения $\text{KMnO}_4(\text{кр.})$ в 0.0440 *m* растворе КОН и энтальпия смешения водного раствора KF с щелочным раствором KMnO_4 . По полученным величинам с привлечением литературных данных двумя независимыми путями рассчитана стандартная энтальпия образования исследуемого соединения при 298.15 К ($\Delta_f H^\circ = -1185 \pm 18$ кДж/моль).

В рамках цикла работ по изучению термодинамических характеристик образования комплексных фторидов, являющихся сильными окислителями, в данной публикации приведены результаты экспериментального определения стандартной энтальпии образования $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6](\text{кр.})$.

Измерение энтальпий химических реакций, энтальпий растворения и смешения проводилось на двух калориметрах с изотермической оболочкой [1, 2], имевших термометрическую чувствительность 1×10^{-5} , 1×10^{-4} К, калориметрическую чувствительность 0.01 и 0.08 Дж соответственно. Калибровка полупроводниковых термометров сопротивления по образцовому ртутному термометру показала, что температуре 298.15 К соответствуют сопротивления 77350 Ом (первая установка), 7450 Ом (вторая установка), а изменению температуры на 1 К соответствует изменение сопротивления термометра на 3500 и 370 Ом соответственно.

Герметичный калориметрический сосуд первой установки, использованный для измерения энтальпий взаимодействия исследуемого вещества с водными растворами КОН и H_2SO_4 , ампулодержатель и подставка для магнитной мешалки выполнены из нержавеющей стали. Лопasti магнитной мешалки для предотвращения коррозии покрыты тонким слоем золота.

Тепловое значение первого калориметра, заполненного 120.00 г воды или раствора, определялось электрическим способом с систематической погрешностью не более 0.1%. Поскольку величины теплового значения для случаев заполнения сосуда водой, 0.0524 *m* КОН и 0.0300 *m* H_2SO_4 совпадали в пределах погрешности, то в расчетах использовалась величина теплового значения калориметра для случая его заполнения 120.00 г воды, составлявшая 0.1604 ± 0.0003 Дж/Ом. Надежность работы установок проверялась путем измерения энтальпии рас-

творения KCl (кр.) в воде и энтальпии разбавления 2.82 *m* раствора KCl до концентрации 0.09 *m*.

Полученные значения 17.43 ± 0.06 кДж/моль (моляльность раствора 0.020, первая установка), 17.48 ± 0.09 кДж/моль (моляльность раствора 0.048, вторая установка), 1.45 ± 0.06 кДж/моль (вторая установка) в пределах погрешности совпадают со справочными значениями [3] 17.40 ± 0.02 кДж/моль, 17.49 ± 0.02 кДж/моль, 1.43 ± 0.03 кДж/моль.

Все использованные в работе реактивы, в частности препараты кристаллических солей и КОН имели квалификацию “х.ч.”. Концентрация рабочего раствора КОН устанавливалась путем его титрования соляной кислотой точной концентрации, приготовленной из фиксанала. Образец $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6](\text{кр.})$ синтезирован В.Б. Соколовым и А.В. Рыжковым в РНЦ “Курчатовский институт”. По данным химического анализа установлено, что состав соединения соответствует стехиометрическому с точностью $\pm 2\%$. Рентгенофазовый анализ образца $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6]$, использованного в калориметрических опытах, показал его однофазность.

Исследуемое соединение энергично, со вспышкой реагирует с водой и водными растворами. В результате проведенных предварительных экспериментов сделан вывод, что с целью упрощения состава получающихся после калориметрических опытов растворов и взвесей наиболее целесообразно проводить измерение энтальпий взаимодействия исследуемого соединения с водными растворами щелочей и серной кислоты. В таблице приведены результаты измерения энтальпии взаимодействия $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6](\text{кр.})$ с 0.0524 *m* раствором КОН и 0.0300 *m* раствором H_2SO_4 .

В калориметрических опытах по измерению энтальпии взаимодействия $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6](\text{кр.})$ с 0.0300 *m* раствором H_2SO_4 в окончательном растворе находилась HF концентрации 0.005–0.008 *m*. В серии специальных опытов было показано, что

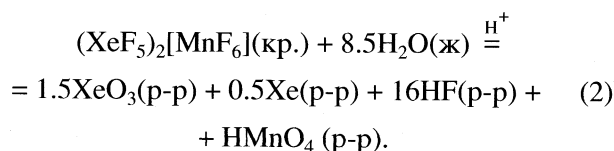
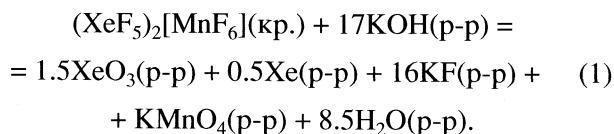
Результаты измерения энтальпии реакции $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6](\text{кр.})$ с 0.0524 *m* раствором KOH (I) и 0.0300 *m* раствором H_2SO_4 (II)

R_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	g , мг	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
I – $\Delta H_{\text{cp}} = -2559$ кДж/моль, $\sigma = 9$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 22$ кДж/моль					
78057.21	86.40	913.84	35.24	146.85	2585
78144.77	104.22	1031.98	40.17	165.53	2561
77928.16	89.49	743.33	29.15	119.23	2542
77811.95	64.52	782.23	30.06	125.47	2594
77793.17	92.74	829.86	32.57	133.11	2540
77788.39	–56.17	993.20	39.18	159.31	2527
77803.16	–49.37	1059.91	41.21	170.01	2564
II – $\Delta H_{\text{cp}} = -1608$ кДж/моль, $\sigma = 2$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 5$ кДж/моль					
77715.28	58.65	655.42	40.71	105.13	1605
77420.39	–30.26	553.99	34.28	88.86	1611
77832.91	70.36	520.07	32.16	83.42	1612
77617.44	42.27	641.15	39.87	102.84	1603
77400.75	–26.74	682.54	42.13	109.48	1615
77629.56	37.48	643.45	40.04	103.21	1602
77605.82	23.15	578.62	35.65	92.81	1618
77576.77	30.81	376.43	23.44	60.38	1601

Обозначения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре главного периода опыта, δ – поправка на теплообмен, ΔR – исправленное изменение температуры, g – навеска вещества, Q – количество теплоты в опыте за счет взаимодействия, ΔH – энтальпия реакции, σ – стандартное отклонение среднего результата, $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента.

за время главного и конечного периодов калориметрического опыта (20 мин) не происходит сколько-нибудь ощутимого взаимодействия плавиновой кислоты такой концентрации ни с мате-риалом сосуда, ни со стеклянной ампулой.

В полученных после калориметрических опы-тов растворах определяли концентрацию фто-ридных ионов (титрование нитратом тория, то-чность $\pm 1\%$), а также общую концентрацию XeO_3 и KMnO_4 (добавление избытка раствора KI и титро-вание выделившегося йода тиосульфатом натрия, точность определения $\pm 0.3\%$). Результаты анали-зов с погрешностью $\pm 1.5\%$ подтверждают спра-ведливость следующих уравнений:



В уравнении (1) обозначение (p-p) относится к состоянию смеси соответствующих соединений в избытке разбавленного раствора KOH, в случае второго уравнения – смеси соответствующих

соединений в избытке разбавленного раствора H_2SO_4 .

С целью анализа вопроса о возможном взаи-модействии KF и KMnO_4 в щелочном растворе из-мерены (вторая установка) энтальпия растворе-ния $\text{KMnO}_4(\text{кр.})$ в 0.0440 *m* водном растворе KOH (моляльность конечного раствора KMnO_4 равна 0.002) и энтальпия смешения 0.10 *m* водного рас-твора KF (10.0 мл) с щелочным раствором KMnO_4 (140.0 г). Первая величина 43.6 ± 0.4 кДж/моль в пределах погрешности совпадает со стандартной энтальпией растворения $\text{KMnO}_4(\text{кр.})$ в воде [3, 4]. Во втором случае энтальпия взаимодействия най-дена равной 0.1 ± 0.3 кДж/моль.

Согласно данным справочников [3, 5] раство-римость ксенона в воде при 298.15 К составляет ~ 0.6 г в 1 л. В условиях калориметрических опы-тов выделялось не более 0.004 г ксенона в 120 г раствора, следовательно, весь ксенон находился в растворенном состоянии. При вычислении вели-чин энтальпии образования исследуемого соеди-нения, имея в виду результаты названных выше термохимических измерений и чрезвычайно низ-кие концентрации растворов (тысячные и десяти-тысячные доли моляльности), принимаем энталь-пии образования KF, HF, XeO_3 , KMnO_4 , HMnO_4 , H_2O в растворах равными стандартным энтальпи-ям образования этих индивидуальных веществ в

воде. Все названные величины взяты из справочных руководств [3–5]. Погрешность окончательных величин выражалась как корень квадратный из суммы квадратов погрешностей промежуточных величин.

Таким образом, в результате проведенных расчетов стандартная энтальпия образования $(\text{XeF}_5)_2[\text{MnF}_6](\text{кр.})$ при 298.15 К найдена по первому уравнению: -1183 ± 31 кДж/моль, по второму уравнению: -1186 ± 22 кДж/моль, средняя взвешенная величина составляет -1185 ± 18 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Утарбаев С.С., Супоницкий Ю.Л., Соловьев С.Н. Энтальпии разбавления водных растворов некоторых галогенидов лантаноидов, иттрия, скандия, индия и меди при 298.15 К. Сообщение 1. М., 1998. 10 с. – Деп. В ВИНТИ 12.02.98, № 446-B98.
2. Денисова Н.Ю. Термодинамические характеристики ассоциации и ион-молекулярного взаимодействия в водных растворах электролитов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2205. 80 с.
3. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
4. CODATA Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. Washington; L.: Hemisphere Publ. Co., 1989, 285 p.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.

Сдано в набор 15.10.2008 г.

Подписано к печати 03.02.2009 г.

Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 6.5 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.5

Тираж 254 экз.

Зак. 111

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