

Том 83, Номер 6

ISSN 0044-4537

Июнь 2009



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 83 № 6 2009 Июнь

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

**В.В. Азатын, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (ответственный секретарь),
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин,
Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (заместитель главного редактора),
С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чишков, 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
Издательство “Наука”**

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 6, 2009

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Описание равновесия фаз в неидеальных системах
с помощью теории интегральных уравнений

С. Г. Дьяконов, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов 1005

Энтальпии взаимодействия сильноосновных анионитов с ионами аминокислот

Ю. С. Перегудов, А. В. Астапов, В. Д. Копылова 1016

Энтальпия взаимодействия водного раствора метионина
с карбоксильными катионитами в медной форме

Л. П. Бондарева, Д. В. Овсянникова, В. Ф. Селеменев 1021

Физико-химические характеристики системы бромид
1-бутил-3-метилимидазолия–полиэтиленгликоль–вода

Л. М. Раменская, Е. П. Гришина 1026

Теплоемкость и термодинамические функции EuPO_4 в области 0–1600 К

К. С. Гавричев, М. А. Рюмин, А. В. Тюрин, В. М. Гуревич, Л. Н. Комиссарова 1032

Геометрическая интерпретация фазовых равновесий кристалл–пар
и равновесий в гелиевых системах

Я. О. Шабловский 1039

Термодинамика ступенчатого комплексообразования
в системе (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)(хлоро)индий(III)–пиридин–толуол

Т. Н. Ломова, М. Е. Малов, М. В. Ключев 1046

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Анализ кинетики обратимой реакции $A + B(\text{тв.}) \rightleftharpoons C$
на пористом или порошкообразном материале

Л. И. Меньшиков, В. Н. Прусаков 1054

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамика реакций комплексообразования Cd^{2+}
с этилендиамин-N, N'-диянтарной кислотой в водном растворе

*А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, В. М. Никольский,
С. Н. Гридчин, В. Э. Литвиненко* 1059

Образование димеров и эксимеров налидиксовой кислоты в водных растворах

А. В. Полищук, Э. Т. Карасева, Т. Б. Емелина, В. Е. Карасев 1064

Термодинамика растворения ацетоацетил- и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена
в смесях вода–пропанол и вода–изопропанол

Е. Е. Сергеев, П. В. Фабинский, В. А. Федоров 1069

Влияние природы фонового аниона на буферную емкость
глицинсодержащих электролитов никелирования

О. В. Долгих, Ву Тхи Зуен, Н. В. Соцкая 1073

Кинетика реакции сульфата церия(IV) с цитратом и термодинамика
образования промежуточных комплексов

О. О. Воскресенская, Н. А. Скорик 1079

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Индукцированный давлением спиновый переход
в модельном соединении $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$

Г. Г. Левченко, Г. В. Букин, А. Б. Гаспар, Дж. А. Реал 1085

Анализ колебательной структуры УФ-спектра поглощения паров метакрилоилхлорида

Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин 1090

Потенциальные функции внутреннего вращения молекулы метакрилоилхлорида
в основном и возбужденном электронных состояниях

Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, С. В. Краснощеков, Ю. А. Пентин 1098

Самопроизвольная поляризация полярной жидкости вблизи гидрофобной поверхности

Л. И. Меньшиков, П. О. Федичев 1103

Непарные взаимодействия в кластерах $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ в условиях термических флуктуаций

С. В. Шевкунов 1108

Масс-спектрометрия вторичных ионов органических материалов
с использованием глицериновой матрицы

В. Н. Мельников, В. А. Литвинов, В. Т. Коппе, В. В. Бобков 1115

Мезоскопическое моделирование структуры гидратированной
иономерной мембраны на основе сульфированного
ароматического поли(эфир-эфир-кетона)

П. В. Комаров, И. Н. Веселов, А. С. Павлов, П. Г. Халатур 1121

Модель надмолекулярной структуры, явлений агрегации и диэлектрической
проницаемости растворов, содержащих звездообразные агрегаты

В. А. Дуров, А. П. Москалец 1127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Адсорбция биогенных аминов углеродными нанотрубками

*И. Г. Сидоренко, О. В. Маркитан, Н. Н. Власова,
Г. М. Загоровский, В. В. Лобанов* 1139

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция кварцетина высокоосновными анионообменниками

Н. А. Удалова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, И. А. Шармар 1143

Физико-химические свойства микро-мезопористых материалов,
полученных рекристаллизацией цеолита ВЕА

В. В. Ордомский, Ю. В. Монахова, Е. Е. Князева, Н. С. Нестеренко, И. И. Иванова 1150

Изотермы сорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот
из растворов циклогексана и гептана на магнетите

В. В. Королев, О. В. Балмасова, А. Г. Рамазанова 1156

Удельная поверхность и пористая структура графитовых материалов

О. Н. Шорникова, Е. В. Коган, Н. Е. Сорокина, В. В. Авдеев 1161

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Температурная зависимость сорбционной емкости ионита
в системе глицин-нитрат никеля-ионит АНКБ-35 в интервале 298–338 К

А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, М. В. Енютина 1165

Влияние содержания конкурирующего иона-вытеснителя на эффективность
разделения редкоземельных элементов в вытеснительной
комплексобразовательной хроматографии

О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева 1169

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электропроводность сетчатого полимера на основе тетрафенилкаликс[4]резорцинарена <i>Г. Н. Альтишулер, Е. В. Остапова</i>	1171
---	------

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Люминесцентные свойства трифторацетатов европия <i>И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, А. Г. Мирочник, В. Е. Карасев</i>	1175
Комплексообразующие свойства 18-краун-6-содержащего 2-стирилбензотиазола и продукта его фотоциклизации <i>О. А. Федорова, Е. Н. Гулакова, И. Е. Лобазова, Ю. В. Федоров, Н. Э. Шепель, Л. Г. Кузьмина</i>	1178
Влияние степени замещения поликатионных фталоцианинов цинка и алюминия на их физико-химические свойства и фотодинамическую активность <i>Д. А. Макаров, Н. А. Кузнецова, О. А. Южакова, Л. П. Саввина, О. Л. Калия, Е. А. Лукьянец, В. М. Негримовский, М. Г. Страховская</i>	1183

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоемкость фосфида индия <i>А. С. Пащинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова</i>	1191
Стандартная энтальпия образования $K_2[NiF_6]$ (кр.) <i>С. Н. Соловьев, К. И. Шаталов</i>	1193
Теплоемкость системы этиленгликоль–тетрагидрофуран в интервале концентраций 0–20 мол. % тетрагидрофурана <i>М. Н. Родникова, Д. Б. Каюмова, Л. Я. Цветкова, И. А. Солонина</i>	1196
Влияние фазовых превращений в продуктах ударно-волновых реакций на скорость движения фронта реакции <i>С. С. Бацанов, Ю. А. Гордолопов</i>	1199

Сдано в набор 17.12.2008 г.	Подписано к печати 03.04.2009 г.	Формат бумаги 60 × 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 253 экз.	Зак. 292		

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

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ В НЕИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

© 2009 г. С. Г. Дьяконов, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 14.04.2008 г.

В рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения рассмотрена методика расчета условий фазовых равновесий пар–жидкость в бинарных Леннард-Джонсовых системах со значительными отклонениями от правил смешения Бертло–Лоренца. Проанализированы возможные источники ошибок при определении давления и химического потенциала и способы уточнения результатов. Показано, что необходимая точность расчета может быть достигнута при использовании всего двух параметров, одного – в замыкании уравнения Орнштейна–Цернике, другого – в выражении для химического потенциала, значения которых определяются независимо из двух термодинамических соотношений.

Данные по условиям фазовых равновесий в многокомпонентных системах являются чрезвычайно важными для расчета и проектирования процессов разделения веществ (ректификация, абсорбция, экстракция и др.). В силу ограниченности экспериментальной базы данных необходимо иметь надежные методы расчета условий равновесия фаз. Основой при решении подобных задач является система уравнений, определяющая условия термодинамического равновесия фаз, которая для двухфазной системы имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\mu'_i(T, p, x'_1, \dots, x'_{m-1}) &= \mu''_i(T, p, x''_1, \dots, x''_{m-1}), \\ i &= 1 \dots m, \\ p'(T, p, x'_1, \dots, x'_{m-1}) &= p''(T, p, x''_1, \dots, x''_{m-1}),\end{aligned}\quad (1)$$

где μ – химический потенциал, T – температура, p – давление, x_i – мольная доля компонента сорта i , $\rho = N/V$ – числовая плотность, N – число частиц, V – объем фазы, одним и двумя штрихами обозначены разные фазы. Химический потенциал определим как:

$$\frac{\mu_i}{k_B T} = \mu_i^0 + \ln(\rho x_i) + \mu_i^*,$$

где k_B – константа Больцмана, μ_i^0 – химический потенциал идеального газа, $\mu_i^* = \ln(a_i)$ – конфигурационная часть химического потенциала, a – коэффициент активности. Точность расчета условий фазового равновесия будет зависеть от точности определения давления и химического потенциала для каждой из фаз.

Для расчета этих термодинамических величин использовалась теория интегральных уравнений для частичных функций распределения. Данная

теория имеет строгие фундаментальные основы в виде распределения Гиббса, поэтому для расчета здесь необходимы лишь потенциалы межмолекулярного взаимодействия. В отличие от других фундаментально строгих молекулярно-статистических методов (молекулярная динамика, Монте-Карло), теория интегральных уравнений требует значительно меньших вычислительных затрат, что делает ее перспективным инструментом для решения широкого круга задач связанных с расчетом равновесных свойств газов и жидкостей. Кроме того, в рамках теории интегральных уравнений возможно определять условия фазового перехода по свойствам только одной из фаз [1], в отличие от традиционного двухфазного подхода связанного с решением системы уравнений (1).

Примеры использования теории интегральных уравнений для описания условий фазовых равновесий в различных системах показали, что наряду с удовлетворительными результатами могут получаться решения, не согласующиеся со следствиями из законов термодинамического равновесия и данными численного эксперимента. Это в первую очередь касается многокомпонентных систем с высокой степенью неидеальности, а также систем, компоненты которых имеют сильно различающиеся силовые характеристики, но при этом близкие температуры кипения [2]. Очевидно, что такие отрицательные результаты являются следствием погрешностей в определении давления и химического потенциала. В этой работе обсуждаются возможные источники ошибок, и предлагается эффективный вариант корректировки получаемых решений. Нами рассмотрены фазовые равновесия пар–жидкость для одно-

атомных систем с потенциалами межмолекулярного взаимодействия Леннард-Джонса (ЛД):

$$\varphi_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right), \quad (2)$$

где σ – эффективный диаметр молекулы, ε – глубина потенциальной ямы.

Основой метода частичных функций распределения является система уравнений Орнштейна–Цернике (ОЦ)

$$h_{ij}(r_{ij}) = c_{ij}(r_{ij}) + \rho \sum_{k=1}^m x_k \int_V c_{ik}(r_{ik}) h_{jk}(r_{jk}) dr_k, \quad (3)$$

$$i = 1 \dots m, \quad j = 1 \dots m,$$

где $h(r)$ – полная корреляционная функция, $c(r)$ – прямая корреляционная функция, нижние индексы соответствуют компонентам системы. Функции, входящие в уравнение ОЦ имеют следующие определения:

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 = \exp \left(-\frac{\varphi_{ij}(r)}{k_B T} + \omega_{ij}(r) \right) - 1, \quad (4)$$

$$c_{ij}(r) = h_{ij}(r) - \omega_{ij}(r) + B_{ij}^{(2)}(r),$$

где g – радиальная функция распределения (РФР), ω – термический потенциал, $B^{(2)}$ – бридж-функционал второго рода, являющийся бесконечной суммой многочастичных интегралов. Для решения уравнения ОЦ его необходимо дополнить замыкающим соотношением, устанавливающим связь между двумя неизвестными функциями ω и $B^{(2)}$. Данные о РФР позволяют рассчитать давление по строгому выражению:

$$p = \rho k_B T - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^\infty g_{ij}(r) \frac{d\varphi_{ij}(r)}{dr} r^3 dr. \quad (5)$$

В силу теоретической строгости выражения (5), точность определения давления будет зависеть только от величины погрешности РФР, которая в свою очередь определяется видом используемого замыкания уравнения ОЦ. Проблема замыкания уравнения ОЦ, является ключевой в теории интегральных уравнений. Результаты многочисленных исследований, выполненных различными авторами, показали, что эффективным методом решения этой проблемы является аппроксимация бридж-функционала базисными функциями определенного вида. Наиболее удачными оказались два варианта базисных функций $\psi(r) = \omega(r) - f(\varphi(r))$ и $\gamma^*(r) = \gamma(r) - f(\varphi(r))$, где $\gamma(r) = h(r) - c(r)$ – непрямая корреляционная функция, а $f(\varphi(r))$ – некоторая функция от потенциала межмолекулярного взаимодействия, обычно от его части, которая учитывает притяжение молекул.

Вид замыканий построенных на базисных функциях первого типа – Мартынова–Саркисова [3], Мартынова–Саркисова–Вомпе (МСВ) [4], оказался проще:

$$B^{(2)}(r) = -\alpha \psi^2(r), \quad (6)$$

чем на базисных функциях второго типа – замыкание Верле [5] и его модификации [6]:

$$B^{(2)}(r) = \frac{\zeta}{2} \gamma^{*2}(r) \left(1 - \frac{\phi \alpha \gamma^*(r)}{1 + \alpha \gamma^*(r)} \right), \quad (7)$$

где α , ζ , ϕ – подгоночные параметры. Очевидно, что в силу известной связи между ω и γ эти выражения можно переформулировать относительно любой из базисных функций.

Достоинством замыканий (6), (7), является то, что они самосогласованны, т.е. значению параметров определенных из дифференциальных соотношений Максвелла, соответствует минимальное расхождение рассчитываемых термодинамических характеристик с данными численного эксперимента. Таким образом, о точности получаемых результатов можно судить, не сравнивая их с экспериментальными данными. Как показано в [7] для адекватного определения давления достаточно использовать одно термодинамическое соотношение между сжимаемостью и давлением:

$$\chi_c^{-1} = \rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T, \quad (8)$$

где χ_c определяется из следующего строгого выражения:

$$\chi_c^{-1} = \rho k_B T \left(1 - 4\pi \rho \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^\infty c_{ij}(r) r^2 dr \right). \quad (9)$$

При использовании такого подхода важно отметить одну особенность, на значение результата не будет оказывать влияние поведение функций ω и $B^{(2)}$ в области твердой сердцевины молекулы, т.е. там где значение потенциала велико. Для потенциала ЛД эта область обычно составляет $\sigma_T \approx 0.8\sigma$, здесь проявляются значительные силы межмолекулярного отталкивания, препятствующие проникновению молекул друг в друга. При этом для всех $r \leq \sigma_T$, $\varphi(r) \gg \omega(r)$ и $g(r) = 0$, следовательно значения подынтегральной функции в выражении (5) также будет равно нулю. Кроме того структура, уравнения ОЦ такова, что поведение $B^{(2)}$ внутри твердой сердцевины будет влиять на поведение ω только в этой же области.

Действительно, пусть для определенного вида $B_0^{(2)}$ получено решение ω_0 . Если теперь определить новое замыкание как: $B^{(2)}(r) = B_0^{(2)}(r) + f(r)$, где $f(r) \neq 0$ только для $r \leq \sigma_T$ и подставить в урав-

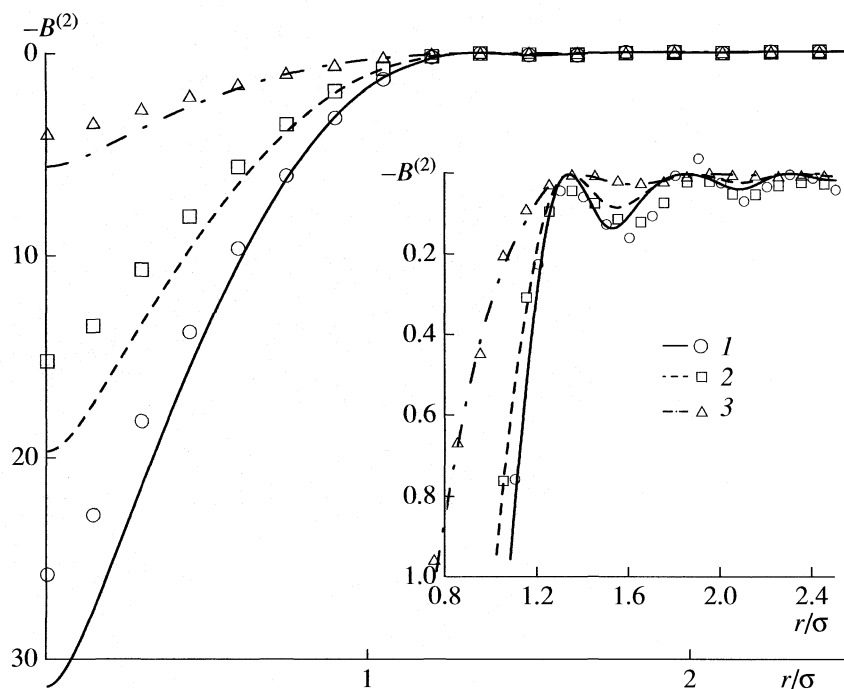


Рис. 1. Бридж-функции: линии – расчет по (10), точки – данные численного эксперимента [10] при $T^* = 0.72$ (1), 1.0 (2), 1.5 (3), $\rho^* = 0.85$ (1), 0.8 (2), 0.6 (3).

нение ОЦ, то очевидно, что новым решением будет $\omega = \omega_0 + f(r)$. При этом, учитывая определение (4), прямая корреляционная функция останется неизменной во всей области межмолекулярных расстояний. Поэтому такое изменение бридж-функции не повлияет ни на значение давления (5), ни на значение изотермической сжимаемости (9). Таким образом процедура согласования по выражению (8) будет гарантировать правильное поведение ω и $B^{(2)}$ только для $r > \sigma_r$.

В данной работе расчеты проводились с использованием модифицированного замыкания МСВ, предложенного в [8]:

$$B^{(2)}(r) = -\frac{1}{2}(\omega(r) - \alpha\rho^*\varphi_2(r))^2, \quad (10)$$

где $\rho^* = \rho\sigma^3$ – безразмерная плотность

$$\varphi_2(r) = \begin{cases} \varphi(r_m) & r < r_m \\ \varphi(r) & r \geq r_m \end{cases},$$

притягивающая часть потенциала межмолекулярного взаимодействия, r_m – координата первого минимума потенциала. Решение уравнения ОЦ находилось методом Лабика–Малиевского [9], с числом расчетных точек $n = 2^{11}$ и расстоянием между ними $\Delta r/\sigma = 0.01$. При представлении ре-

зультатов использовались следующие приведенные величины: $p^* = p\sigma^3/\epsilon$, $\rho^* = \rho\sigma^3$, $T^* = k_B T/\epsilon$.

Из рис. 1 видно, что совпадение с данными численного эксперимента [10] для бридж-функции вида (10) наблюдается в области $r > \sigma_r$, а внутри твердой сердцевины выражение (10) дает заниженные значения. Однако точность определения давления при этом оказывается достаточно высокой (табл. 1), расхождение с данными численного эксперимента не превышает нескольких процентов, что является доверительным интервалом определения последних.

Увеличение ошибки при низких температурах вблизи тройной точки, связано с сильной зависимостью давления от плотности в этой области. Как видно из табл. 1, при $T^* = 0.72$ изменение плотности на 1% приводит к изменению давления более чем на 40%. Кроме того, замыкание (10) обеспечивает хорошую согласованность результатов (в пределах 10%) по выражению (8) при фиксированном значении параметра $\alpha = 1.33$ в широкой области состояний газа и жидкости, включая границы. Поэтому необходимость использовать процедуру корректировки параметра α по выражению (8) здесь возникает в редких случаях (вблизи критической точки). Таким образом, можно заключить, что точность определения давления с замыканием (10) является приемлемой для описания условий фазовых равновесий.

Таблица 1. Давление и химический потенциал однокомпонентной ЛД-жидкости

T^*	ρ^*	Z_v	μ^*	Z_v [15]	μ^* [15]	Z_v [20]	μ^* [20]
1.5	0.4	0.443	-1.365 -1.360 (0.352)	0.447	-1.35	0.447	-1.339
	0.6	0.842	-1.14 -1.168 (0.311)	0.868	-1.28	0.788	-1.19
	0.7	1.514	-0.404 -0.512 (0.292)	1.516	-0.8	1.47	-0.495
	0.8	2.707	1.055 0.744 (0.272)	2.723	0.2	2.698	0.868
	0.9	4.608	3.566 2.791 (0.249)	4.719	2.1	4.699	3.176
1	0.8	1.363	-1.98 -2.4 (0.2667)	1.316	-3.1	1.25	-2.358
0.81	0.8	0.278	-4.316 -4.806 (0.264)	0.179	-5.67	0.102	-4.831
0.72	0.85	0.658	-4.582 -5.470 (0.251)	0.36	-7.0	0.315	-5.582
0.72	0.84	0.402	-5.7 (0.253)				

Обозначения: Z_v – фактор сжимаемости; $Z_v = p/\rho k_B T$.

Наличие уравнения состояния в принципе позволяет определить химический потенциал по известным термодинамическим соотношениям. В этом случае необходимо проинтегрировать давление по плотности при фиксированной температуре. Однако использовать такой способ сложно, ввиду того, что интегрирование нужно проводить численно, по области состояний от газа до жидкости, включая нестабильную область, где уравнение ОЦ может не иметь решений. Поэтому для расчета условий фазовых равновесий необходимо иметь выражение, связывающее химический потенциал с РФР для конкретного термодинамического состояния. Известные строгие выражение для химического потенциала содержат либо интегрирование РФР по параметру “включения” взаимодействия (формула Кирквуда):

$$\mu_i^* = 4\pi\rho \sum_{j=1}^m x_j \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty \frac{\Phi_{ij}(r)}{k_B T} g_{ij}(r, \lambda) r^2 dr, \quad (11)$$

где λ – параметр “выключения” взаимодействия с одной молекулой, либо бесконечную цепочку неприводимых интегралов (формула Мартынова):

$$\mu_i^* = 4\pi\rho \sum_{j=1}^m x_j \times \times \int_0^\infty \left(\omega_{ij}(r) - h_{ij}(r) + \frac{1}{2} h_{ij}(r) (\omega_{ij}(r) + B_{ij}^{(1)}(r)) \right) r^2 dr, \quad (12)$$

где $B^{(1)}$ – бридж-функционал первого рода, так же как и $B^{(2)}$, являющийся бесконечной суммой многочастичных интегралов. В первом случае выражение химического потенциала, пригодное для численных расчетов, можно получить лишь при определенных допущениях, позволяющих провести интегрирование λ , во втором, если установить некоторую связь между $B^{(2)}$ и $B^{(1)}$. Так анализ первых диаграмм разложения бридж-функционалов, проведенный Мартыновым [11], показал что:

$$B^{(1)}(r) \approx \frac{1}{3} B^{(2)}(r). \quad (13)$$

После преобразований выражения (11) в однокомпонентном варианте получим:

$$\begin{aligned} \mu^* = & 4\pi\rho \int_0^\infty \left(\omega(r) - h(r) + \frac{1}{2}h(r)(\omega(r) - B^{(2)}(r)) + \right. \\ & \left. + \int_0^1 h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(r, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \right) r^2 dr. \end{aligned} \quad (14)$$

Если для бридж-функций, имеющих структуру $B^{(2)}(r) = \frac{1}{2}\psi^2(r)$, принять что функции ψ , h линейны по λ , то:

$$\begin{aligned} & \int_0^1 h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(r, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda = \\ & = h(r) \int_0^1 \lambda \frac{\partial B^{(2)}(r, \psi)}{\partial \psi} \frac{\partial \psi(r, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda = \frac{2}{3}h(r)B^{(2)}(r). \end{aligned} \quad (15)$$

Подставляя (15) в (14) получим соотношение (13). Такое соответствие свидетельствует о хорошей теоретической обоснованности замыканий вида (6). Обсуждение результатов, получаемых для других видов замыканий, а также разных вариантов интегрирования по λ , приводятся в работе [12]. Авторы показывают, что несмотря на эквивалентность записи бридж-функции на основе базисных функций ψ и γ^* , результат интегрирования по λ приводит к разным выражениям для химического потенциала, которые могут давать сильно различающиеся значения этой величины. Таким образом, при вычислении химического потенциала мы имеем только приближенное его выражение. Кроме того, из (14) видно, что значение химического потенциала зависит от поведения ω и $B^{(2)}$ при $r < \sigma_m$, а значит ошибка определения химического потенциала так же будет связана с погрешностью описания поведения функций в этой области. Поэтому при вычислении химического потенциала можно поступить двумя способами:

1) допустить, что ошибка от погрешности самого выражения для химического потенциала намного меньше ошибки вносимой за счет не правильного поведения функций ω и B_2 при $r < \sigma_m$. Тогда уточнение результатов вычислений возможно путем корректировки поведения этих функций в области твердой сердцевинки используя теорему “нулевого расстояния” [13], которая устанавливает строгое соответствие между значением $\omega(0)$ и значением химического потенциала мономера и димера:

$$\omega(0) = (2\mu_1^* - \mu_2^*(0))/k_B T, \quad (16)$$

где μ_1 – химический потенциал мономера, соответствующий выражению (14), $\mu_2(0)$ – химиче-

ский потенциал двух молекул, расположенных на нулевом расстоянии друг от друга. Выражение для $\mu_2(0)$ может быть получено так же при определенных допущениях интегрированием по λ .

2) Считать, что источники ошибок близки по своим значениям и попытаться их скомпенсировать путем корректировки самого выражения для химического потенциала, например используя термодинамические соотношения вида:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p \quad (17)$$

или соотношения Гиббса–Дюгема.

Первый подход активно исследовался в работах [6, 14, 15], где использовалось модифицированное замыкание Верле (7), в которое для адекватного поведения функций внутри твердой сердцевинки молекулы пришлось ввести три подгрупповых параметра, значения которых определялись по соотношениям (8), (16) и условию соответствия рассчитываемых значений внутренней энергии данным численного эксперимента. Авторам удалось получить прекрасное совпадение бридж-функции с данными численного эксперимента во всей области значений r , однако при этом точность определения химического потенциала оказалась не высокой (табл. 1). Это позволяет сделать вывод о том, что выражение для химического потенциала, используемое авторами содержало значительную погрешность. Кроме того, очевидно, что выполнение соотношения (16) не позволяет объективно оценить точность вычисления химического потенциала, так как в правой части вычитаются две величины, определяемые по приближенным выражениям, ошибка которых может компенсироваться в результате операции вычитания. Таким образом, подобный подход, несмотря на существенное усложнение вычислительной процедуры, не приводит к желаемому уточнению при определении химического потенциала.

В данной работе предлагается для уточнения значения химического потенциала использовать процедуру термодинамического согласования, корректирующую само выражение. Учитывая, что основной источник ошибки находится в члене, получаемом в результате интегрирования по λ с некоторыми допущениями, запишем следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \mu^* = & 4\pi\rho \int_0^\infty \left(\omega(r) - h(r) + \frac{1}{2}h(r)(\omega(r) + \beta B(r)) \right) r^2 dr, \end{aligned} \quad (18)$$

где параметр β определим из термодинамического выражения (17). В результате, для расчета давления и химического потенциала можно предложить простую процедуру независимого определе-

Таблица 2. Условия равновесия пар–жидкость однокомпонентного ЛД-флюида

T^*	p^*	ρ_L^*	ρ_V^*	p^*	ρ_L^*	ρ_V^*	p^*	ρ_L^*	ρ_V^*
	Эксперимент [16]			β по (19)			$\beta = 1/3$		
0.7	0.00131	0.84266	0.00193	0.00108	0.832	0.00158	0.00234	0.831	0.00345
0.75	0.00264	0.82158	0.00363	0.00213	0.8105	0.00292	0.0039	0.8105	0.00545
0.8	0.0047	0.79929	0.00617	0.00385	0.789	0.005	0.00613	0.789	0.00822
0.9	0.01168	0.75221	0.01426	0.0101	0.744	0.0122	0.0134	0.744	0.0168
1	0.02505	0.70081	0.02964	0.0218	0.695	0.0251	0.0258	0.695	0.0309
1.1	0.04511	0.6401	0.0533	0.0407	0.64	0.0465	0.0449	0.64	0.0532
1.2	0.07718	0.5661	0.0987	0.0688	0.572	0.0816	0.0721	0.573	0.0886
1.25	0.0973	0.5125	0.1339	0.0869	0.531	0.108	0.0894	0.532	0.1144
1.3	0.1204	0.428	0.195	0.108	0.477	0.146	0.109	0.478	0.15

ния параметров в замыкании (10) и выражении (18). Например, сначала, если это необходимо, определяется значение параметра в замыкании (10) путем согласования выражения (8), что гарантирует высокую точность определения давления, а затем по (17) рассчитывается параметр β в выражении (18) и определяется химический потенциал. Причем, в последнем случае, нет необходимости применять какой-либо итерационный метод, так как β из (18) выражается явно:

$$\beta = \frac{(\partial p / \partial \rho)(1/k_B T) - 1 - \partial \mu_{\text{HNC}}^* / \partial \rho}{\partial \mu_{\beta}^* / \partial \rho}. \quad (19)$$

Входящие в (19) величины определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial \rho} &= k_B T - \frac{4}{3} \pi \rho \int_0^{\infty} g(r) \frac{d\phi_{ij}(r)}{dr} r^3 dr - \\ &\quad - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \int_0^{\infty} \frac{\partial g(r)}{\partial \rho} \frac{d\phi_{ij}(r)}{dr} r^3 dr, \\ \frac{\partial \mu_{\text{HNC}}^*}{\partial \rho} &= 4 \pi \int_0^{\infty} \left(\omega(r) \left(1 + \frac{1}{2} h(r) - h(r) \right) \right) r^2 dr + \\ &\quad + 4 \pi \rho \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial \omega(r)}{\partial \rho} \left(1 + \frac{1}{2} h(r) \right) + \right. \\ &\quad \left. + \omega(r) \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\partial h(r)}{\partial \rho} \right) - \frac{\partial h(r)}{\partial \rho} \right) r^2 dr, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_{\beta}^*}{\partial \rho} &= 2 \pi \int_0^{\infty} h(r) B^{(2)}(r) r^2 dr + \\ &\quad + 2 \pi \rho \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial h(r)}{\partial \rho} B^{(2)}(r) + h(r) \frac{\partial B^{(2)}(r)}{\partial \rho} \right) r^2 dr. \end{aligned}$$

Производные функций по плотности рассчитываются из продифференцированного по плотности уравнения ОЦ. В случае не использования процедур согласования результатов расчета по соотношениям (8) и (17), принимаются следующие значения параметров: $\alpha = 1.33$, $\beta = 1/3$.

Результаты расчета химического потенциала с замыканием (10) представлены в табл. 1, где для каждого состояния приводятся данные с $\beta = 1/3$ (верхняя цифра) и данные после определения β по (19) (нижняя цифра). Значения определенного параметра β находятся рядом в скобках. Видно (табл. 1) прекрасное соответствие рассчитанных данных численному эксперименту.

В табл. 2 представлены данные по равновесию пар–жидкость чистого ЛД-флюида, полученные в результате численного эксперимента [16] и расчета с $\beta = 1/3$ и β , определенного по (19). Расчеты выполнялись с $\alpha = 1.33$, так как замыкание (10) обеспечивает удовлетворительное согласование по соотношению (8) с этим значением параметра во все области температур существования фазового перехода пар–жидкость [8]. Для однокомпонентной системы результаты различаются незначительно, исключая область низких температур, где расчет с $\beta = 1/3$ содержит большую ошибку.

Процедура определения параметра β по выражению (19), позволяет получить результаты для плотности и давления, отличающиеся от данных

численного эксперимента не более чем на 20% во всем интервале температур существования фазового перехода. Здесь необходимо заметить, что процедуры согласования необходимо выполнять при расчете свойств только в жидкой фазе, так как при малых плотностях, соответствующих пару, бридж-функция близка к нулю для всех r .

Переходя к рассмотрению многокомпонентных систем нужно определиться со способом обобщения замыкания на многокомпонентный случай, а так же видом термодинамических выражений используемых для определения параметров. Возможный вариант решения этой задачи – произвести простое индексирование функций и параметров входящих в замыкание, как это было сделано в [17], замыканием (7). В результате [17] для двухкомпонентной смеси необходимо было определить девять параметров, для чего использовались термодинамические соотношения покомпонентного согласования давление–сжимаемость:

$$\left. \frac{1}{k_B T} \frac{\partial p}{\partial \rho_k} \right|_T = 1 - 4\pi \sum_{i=1}^m \rho_i \int_0^\infty C_{ik}(r) r^2 dr, \quad (20)$$

соотношение Гиббса–Дюгема:

$$\left. \frac{1}{k_B T} \frac{\partial p}{\partial \rho_k} \right|_T = \sum_{i=1}^m \rho_i \left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial \rho_k} \right|_T \quad (21)$$

и соотношение теоремы нулевого расстояния (16). Несмотря на то, что авторам удалось получить хорошие результаты, очевидна высокая трудоемкость такого подхода.

В работе [2] предложен вариант обобщения замыкания (10) на смесь не требующий увеличения количества параметров:

$$B_{ij}(r) = -\frac{1}{2}(\omega_{ij}(r) - \alpha \rho_x^* \bar{\varphi}_{ij}(r))^2, \quad (22)$$

$$\text{где } \rho_x^* = \rho \sigma_x^3, \quad \sigma_x^3 = \sum_{i=1, j=1}^{m, m} x_i x_j \sigma_{ij}^3, \quad \bar{\varphi}_{ij}(r) = \varepsilon_x \frac{\Phi_{2ij}(r)}{\varepsilon_{ij}}, \quad \varepsilon_x \sigma_x^3 = \sum_{i=1, j=1}^{m, m} x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3.$$

В выражении для химического потенциала каждого компонента так же оставим один общий параметр β :

$$\mu_i^* = 4\pi \sum_{j=1}^m \rho_j \times \int_0^\infty \left(\omega_{ij}(r) - h_{ij}(r) + \frac{1}{2} h_{ij}(r) (\omega_{ij}(r) + \beta B_{ij}(r)) \right) r^2 dr. \quad (23)$$

Как показано в [2] замыкание (22) с постоянным значением параметра $\alpha = 1.33$ и значением

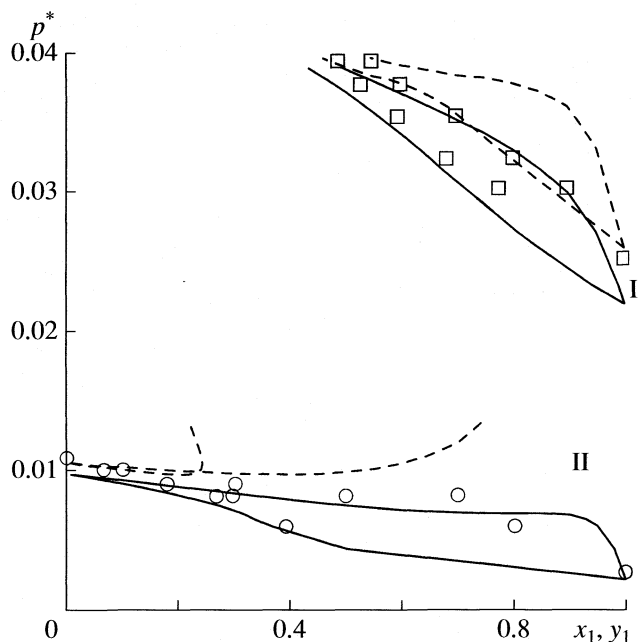


Рис. 2. Равновесие пар–жидкость в бинарной ЛД-системе с $\sigma_2/\sigma_1 = 1.5$, $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 0.66$ и правилами смешения БЛ. Сплошная линия – решения согласованы по (17), пунктирная – решения без согласования; I – для $T^* = 1.0$, II – для $T^* = 0.75$.

$\beta = 1/3$ в выражении для химического потенциала (23), позволяет с хорошей точностью описывать условия фазовых равновесий двух- и трехкомпонентных ЛД-смесей с правилами смешения Бертелло–Лоренца (БЛ):

$$\sigma_{ij} = \eta_{ij} \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \xi_{ij} (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{1/2}, \quad (24)$$

когда $\eta_{ij} = 1$ и $\xi_{ij} = 1$ и незначительными от него отклонениями. Однако были случаи, когда результаты расчета оказывались неудовлетворительными. Например, для системы приведенной на рис. 2 условия фазового равновесия, рассчитанные по данной методике (пунктирная линия) не удовлетворительно согласуются с данными численного эксперимента не только количественно, но и качественно ($T^* = 0.75$).

Особенность данной системы заключается в существенном различии силовых характеристик ее компонентов, но при этом близких температур кипения, что накладывает более строгие требования к точности расчета. Анализ, проведенный в данной работе показал, что результаты расчета можно скорректировать, используя соотношение (17), при этом в выражении (23) действительно достаточно оставить один параметр. Представленные в табл. 3 и на рис. 2 результаты расчета позволяют сделать вывод, что процедура согласования по выражению (17) одновременно приводит и к выполнению соотношений Гиббса–Дюге-

Таблица 3. Термодинамическая согласованность решений для условий фазового равновесия пар–жидкость в бинарной ЛД-системе с $\sigma_2/\sigma_1 = 1.5$, $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0.66$ и правилами смешения БЛ при $T^* = 0.75$

x	$I_\mu^{(1)}$	$-I_\mu^{(2)}$	$-I_\mu^{(1)}$	$I_\mu^{(2)}$	I_p^Σ
	$\beta = 1/3$		β по (19)		
0.01	34.66	9.03	2.98	0	7.15
0.05	61.41	8.89	1.62	0	5.77
0.1	263.75	8.97	-3.76	0	4.3
0.2	-74.13	9.29	6.20	0	2.26
0.3	-39.80	9.70	4.05	0.15	0.81
0.4	-29.23	10.27	3.17	0.34	0.32
0.5	-25.82	11.11	2.38	0	1.51
0.6	-23.33	12.26	1.85	0.65	1.92
0.7	-21.73	12.5	1.02	0.97	1.91
0.8			0.69	0.36	1.74
0.9			0	0.77	1.48
0.95			0	0.65	1.03

Примечание. $I_\mu^{(k)} = 100 \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\partial p}{\partial \rho_k} \Big|_T - \sum_{i=1}^m \rho_i \frac{\partial \mu_i^*}{\partial \rho_k} \Big|_T \right) / \frac{1}{k_B T} \frac{\partial p}{\partial \rho_k} \Big|_T$,
 $I_p^\Sigma = 100 \left(\rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T - \chi_c^{-1} \right) / \rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$.

ма (21). Это существенно улучшает совпадение расчетных и экспериментальных данных. Причем видно, что поведение условий фазового равновесия является чрезвычайно чувствительным к неточностям выполнения соотношения Гиббса–Дюгема. Например, для результатов отмеченных пунктирной линией на рис. 3, рассогласованность левой и правой части соотношения (21) составляет всего 20–25% (табл. 3), но при этом поведение фазовой кривой оказывается термодинамически некорректным ($T^* = 0.75$).

В табл. 3 также представлены данные по согласованности давление – сжимаемость. Видно что, термодинамическое соотношение (8) хорошо выполняется во всей области концентраций с фиксированным значением параметра $\alpha = 1.33$. При этом удовлетворительно выполняется и соотношение (20), что позволяет предположить, что замыкание вида (22) позволяет получать термодинамически согласованный результат варьированием всего одного параметра и использованием соотношения (8).

Большой интерес представляет рассмотрение существенно неидеальных систем для которых $\eta_{ij} \neq 1$ и $\xi_{ij} \neq 1$. На рис. 3 представлены фазовые диаграммы пар–жидкость для двухкомпонентной ЛД-смеси с $\eta_{ij} \neq 1$, а $\xi_{ij} = 1$. Увеличение отклонения параметра η в большую от единицы сторону приводит к образованию нижней точки азеотропы. Для значения $\eta = 1.2$ приводятся три варианта расчетов: без использования термодинамических согласований; с использованием согласования (17) для параметра β в выражении (23); с использованием как согласования (8) для параметра α в

Таблица 4. Термодинамическая согласованность решений для условий фазового равновесия пар–жидкость в бинарной ЛД-системе с $\sigma_2/\sigma_1 = 0.9$, $\epsilon_1 = \epsilon_2$, $\xi_{ij} = 1$, $\eta = 1.2$

x	$-I_p^{(1)}$	$-I_\mu^{(1)}$	$-I_p^{(2)}$	$-I_\mu^{(2)}$	$I_p^{(1)}$	$I_\mu^{(1)}$	$I_p^{(2)}$	$I_\mu^{(2)}$
	без согласования				с согласованием по (8) и (17)			
0.3	76.41	54.23	73.65	43.60	-1.78	-4.04	0.30	2.33
0.4	79.00	51.75	86.74	51.02	1.56	-0.90	0.13	0.82
0.45	77.35	49.54	90.83	54.04	0.06	0.26	-3.45	-0.28
0.5	74.70	47.00	93.70	56.65	0.36	1.16	-5.18	-1.61
0.6	65.79	40.89	94.15	59.99	0.96	2.34	-8.82	-4.95
0.7	52.95	33.96	86.18	59.77	2.79	2.74	-10.61	-8.93
0.8	36.93	26.29	67.73	53.51	1.67	2.39	-14.62	-12.30
0.9	18.35	18.28	36.22	37.59	1.86	1.26	-10.73	-11.56
0.95	14.54	8.45	16.03	25.39	0.55	0.51	-5.90	-7.75

Примечание. $I_p^k = 100 \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\partial p}{\partial \rho_k} \Big|_T - 1 + 4\pi \sum_{i=1}^m \rho_i \int_0^\infty C_{ik}(r) r^2 dr \right) / \frac{1}{k_B T} \frac{\partial p}{\partial \rho_k} \Big|_T$.

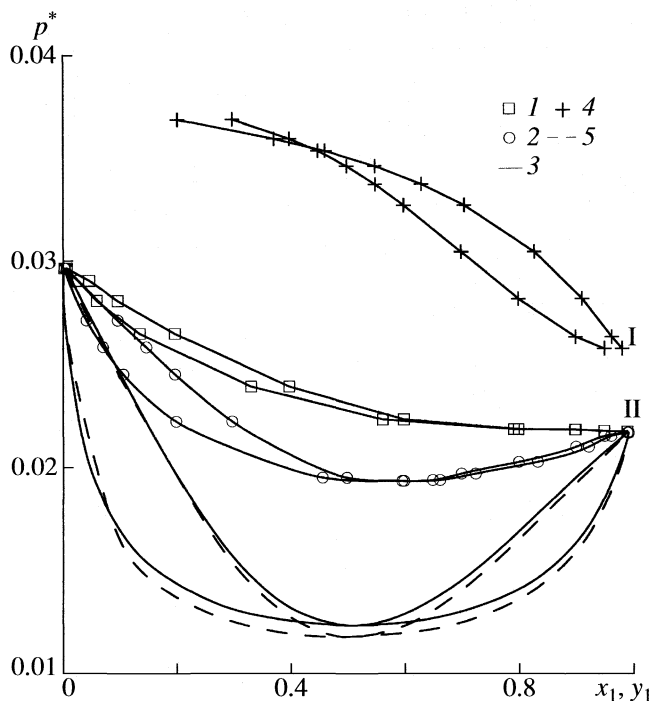


Рис. 3. Равновесие пар–жидкость в бинарной ЛД-системе с $\sigma_2/\sigma_1 = 0.9$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ и $\xi_{ij} = 1$, при $T^* = 1.0$ для $\eta = 1.05$ (1), 1.1 (2), 1.2 (3, решения согласованы по (17)), 1.2 (4, решения без согласования), 1.2 (5, решения согласованы по (8) и (17)).

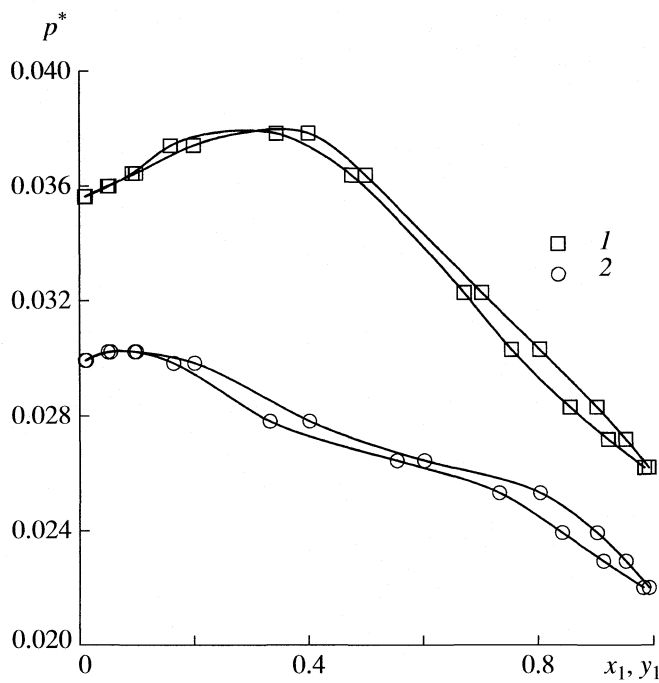


Рис. 4. Равновесие пар–жидкость в бинарной ЛД-системе с $\sigma_2/\sigma_1 = 0.9$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, $\xi_{12} = 1$, $\eta_{12} = 0.9$, при $T^* = 1.0$; 1 – решения без согласования, 2 – решения согласованы по (17).

замыкании, так и β в выражении (23). Этот пример наглядно демонстрирует влияние термодинамической несогласованности решения на поведение фазовых кривых сильно неидеальных систем. Видно, что не выполнение соотношения (17) может приводить к качественно неверным результатам (рис. 3, сплошная линия 4), а несогласованность по (8) всего лишь небольшим количественным различиям (рис. 3, 3 и 5). Причем важно, что выполнение общих соотношений (8) и (17) приводит и к покомпонентной согласованности результатов табл. 4.

Интересный результат получается для систем с $\eta < 1$, что допускает в растворе сближение молекул разного сорта на расстояния меньше, чем подобных молекул в чистых жидкостях. При отклонениях параметра η от единицы не более чем на 10% (рис. 4), на фазовой диаграмме возникает одна азеотропная точка и область в середине концентрационной шкалы, где составы пара и жидкости близки. Причем как видно из рис. 4 для получения термодинамически адекватного поведения фазовой диаграммы необходимо использовать согласование выражения (17), для определения параметра β в (23). В противном случае максимум давления не совпадает с точкой равных концентраций пара и жидкости. Дальнейшее уменьшение параметра η приводит к образованию трех азеотропных точек (рис. 5).

Известно, что законы термодинамики не налагают ограничения на количество азеотропных точек, но по имеющимся в настоящее время экспериментальным данным бинарные системы с более чем одной точкой азеотропии встречаются крайне редко [18]. В данном случае такое поведение фазовых кривых можно объяснить возникновением интермолекулярного соединения из разноразмерных молекул, что естественно, в силу возможности их глубокого проникновения друг в друга. Фазовые диаграммы для систем подобного типа описаны в [19]. В данном случае, рассматриваемая система представляет псевдо-трехкомпонентную систему, однако как можно видеть из рис. 5, используемая в работе теория позволяет адекватно описывать возникновение интермолекулярных соединений. При этом, как показано на рис. 5, необходимо осуществлять как подбор параметра β в выражении для химического потенциала, так и параметра α в замыкании.

Уменьшение значения η более чем на 20% от единицы, приводит к термодинамически некорректному поведению фазовых кривых. Вероятно, что для получения адекватного результата в этом случае необходимо учитывать образующийся третий компонент. Необходимо отметить, что подобные результаты численных расчетов не встре-

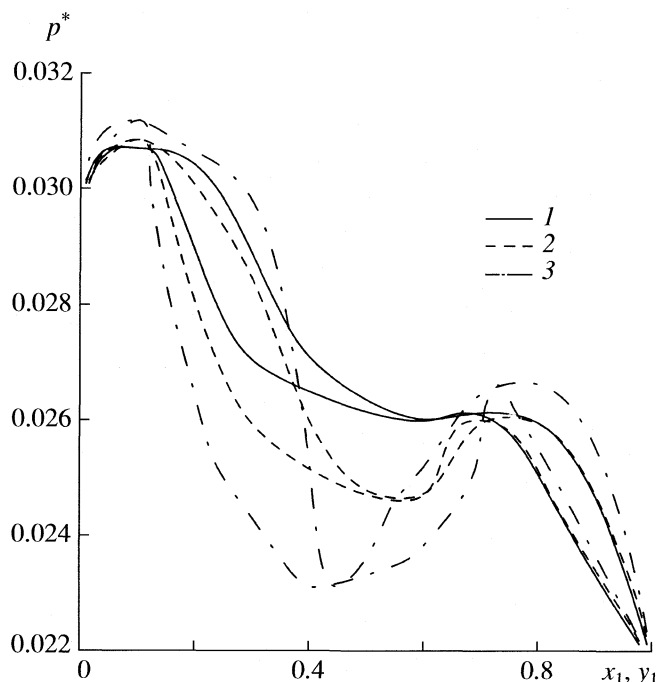


Рис. 5. Равновесие пар–жидкость в бинарной ЛД-системе с $\sigma_2/\sigma_1 = 0.9$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, $\xi_{12} = 1$, при $T^* = 1.0$; 1 – $\eta_{12} = 0.85$, решения согласованы по (17), 2 – то же, решения согласованы по (8) и (17), 3 – $\eta_{12} = 0.8$, решения согласованы по (8) и (17).

чаются в литературе. Известны исследования в которых значение η отличается от единицы не более чем на 5%.

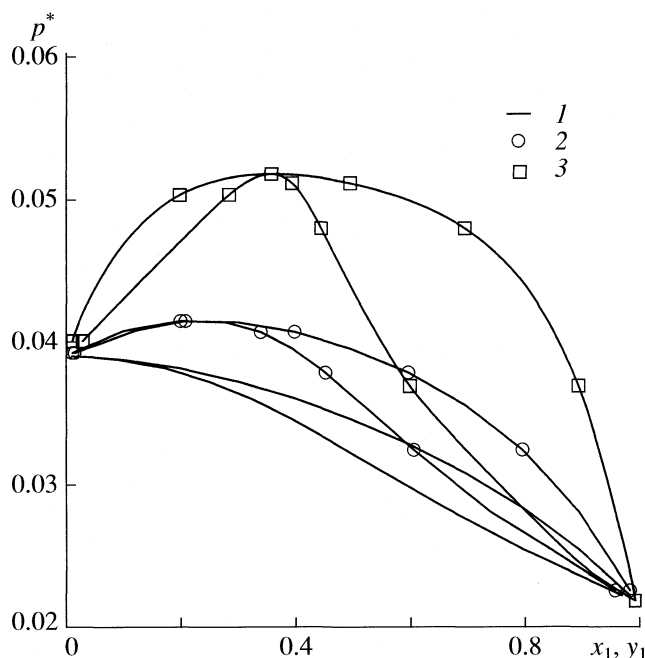


Рис. 6. Равновесие пар–жидкость в бинарной ЛД-системе с $\sigma_2/\sigma_1 = 0.9$, $\sigma_1 = \sigma_2$ и $\eta_{12} = 1$, при $T^* = 1.0$ и $\xi_{12} = 0.95$ (1), 0.9 (2), 0.8 (3), решения согласованы по (8).

На рис. 6, 7 изображены фазовые диаграммы бинарных систем с отклонениями параметра ξ в (24) от единицы в меньшую и большую сторону. В случае когда $\xi < 1$ на фазовых кривых возникает верхняя азеотропная точка. Уменьшение параметра ξ от единицы более чем на 20% приводит к расслоению раствора. Очевидно, что значение ξ при котором происходит образование двух жидких фаз зависит от соотношений силовых параметров компонентов, а также от величины параметра η . Изменение ξ в большую от единицы сторону, приводит к образованию нижних азеотропных точек (рис. 7). При этом расслоение жидкой фазы не наблюдается, даже при значительных отклонениях ξ от единицы. Этот результат хорошо согласуется с имеющимися в настоящее время экспериментальными данными, где известны только гетероазеотропные растворы с верхней азеотропной точкой.

Проведенные исследования, результаты которых представлены на рис. 6, 7, показали, что расчет термодинамических свойств систем, для которых в правилах смешения (24) от единицы отличаются только параметр ξ , не требует корректировки ни параметра α в замыкании вида (22), ни параметра β в выражении для химического потенциала (23). При этом результаты имеют удовлетворительную термодинамическую согласованность по всем, используемым в данной работе, соотношениям (8), (17), (20) и (21).

Таким образом, в результате выполненных исследований найден простой и надежный метод расчета условий фазовых равновесий пар–жид-

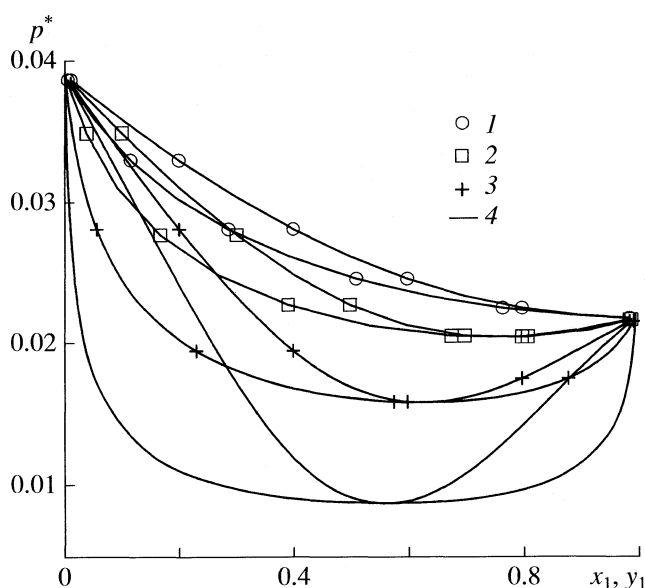


Рис. 7. Равновесие пар–жидкость в бинарной ЛД-системе с $\sigma_2/\sigma_1 = 0.9$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, $\xi_{ij} = 1$ при $T^* = 1.0$ и $\xi_{12} = 1.05$ (1), 1.1 (2), 1.2 (3), 1.4 (4), решения согласованы по (8).

кость в многокомпонентных неидеальных системах с центральными межмолекулярными потенциалами. Он заключается в независимом определении двух параметров, одного в замыкании к уравнению ОЦ, другого в выражении для химического потенциала из двух дифференциальных соотношений (8) и (17). Причем использование замыкания вида (22) не требует увеличения числа параметров с ростом числа компонентов системы и гарантирует как общую термодинамическую согласованность, так и покомпонентную. Кроме того, для большинства рассмотренных случаев значение параметра α в замыкании (22) может быть принято постоянным равным 1.33.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32735-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынов Г.А. // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 6. С. 595.
2. Клинов А.В., Дьяконов С.Г., Дьяконов Г.С. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 602.
3. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1595.
4. Вомне А.Г., Саркисов Г.Н., Мартынов Г.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 197.
5. Verlet L. // Mol. Phys. 1980. V. 41. № 1. P. 183.
6. Lee L.L. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 21. P. 9388.
7. Вомне А.Г., Мартынов Г.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 41.
8. Клинов А.В., Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г. // Там же. 2004. Т. 78. № 3. С. 432.
9. Labik S., Malijevsky A., Vonka P. // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
10. Mario L-R., Chapman W. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 3. P. 2046.
11. Martynov G.A. // Mol. Phys. 1981. V. 42. P. 329.
12. Вомне А.Г., Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 830.
13. Meeron E., Siegert J.F. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 7. P. 3139.
14. Lee L.L. // Ibid. 1997. V. 107. № 18. P. 7360.
15. Lee L.L., Ghonasgi D. // Ibid. 1996. V. 104. № 20. P. 8085.
16. Mecke M., Muller A., Winkelmann J. et al. // Intern. J. Thermophysics. 1996. V. 17. № 2.
17. Lee L.L., Wilson D.S. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 044512.
18. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов // М.: Изд-во "Едиториал УРСС", 2003.
19. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: Пер. с англ. / Под ред. В.С. Бескова. М.: Мир, 1989.
20. Nicolas J., Jubbins E., Street W., Tildesley D. // Mol. Phys. 1981. V. 42. P. 329.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ЭНТАЛЬПИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛЬНООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ С ИОНАМИ АМИНОКИСЛОТ

© 2009 г. Ю. С. Перегудов*, А. В. Астапов*, В. Д. Копылова**

*Воронежская государственная технологическая академия

**Российский университет кооперации, Москва

E-mail: inorganic_033@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2008 г.

Микрокалориметрическим методом определены энтальпии взаимодействия сильноосновных анионитов АРА-1п, АВ-17-8 и АВ-29-12П с анионами глицина, глутаминовой кислоты и тирозина. Показано, что процесс взаимодействия ионитов с анионами аминокислот в выбранном интервале концентраций сопровождается выделением тепла. Установлено, что на максимум и длительность тепловыделения, энтальпию процесса существенно влияет как структура анионитов и количество сшивающего агента, так и строение, свойства и концентрация аминокислот. Предпринята попытка рассмотреть влияние гидрофобности аминокислот на величину энтальпии процесса.

Аминокислоты необходимы для полноценной жизнедеятельности человека, их широкое применение в химической, фармацевтической и пищевой промышленности обуславливает повышенный интерес к разработке новых технологий их получения. В чистом виде аминокислоты, возможно получать с использованием сорбционных процессов с применением ионитов. Вопросы, связанные с использованием ионообменников для выделения и разделения аминокислот, а также возможность прогнозирования различных механизмов взаимодействий ионит–аминокислота, являются актуальными и представляют теоретический и практический интерес. Сорбция ионитами биологически активных веществ, в частности аминокислот, имеет специфический характер. Это связано, с одной со стороны со сложностью строения и большими размерами молекул аминокислот, а с другой – с возможностью образовывать ассоциаты между собой и молекулами растворителя. Необходимо также учитывать гидрофильные и гидрофобные свойства аминокислот. Существенную информацию о взаимодействии аминокислот с ионитами дает знание термодинамических характеристик этого процесса.

Цель данной работы – исследование тепловых эффектов взаимодействия сильноосновных анионитов разной структуры и с различным количеством сшивающего агента с анионами аминокислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были сильноосновные аниониты АРА-1п, АВ-17-8 и АВ-29-12П. Анионит АРА-1п – гелеобразный ионит, содержащий в матрице 1% *пара*-дивинилбензола (ДВБ)

[1]; АВ-17-8 – гелеобразный анионит с 8% ДВБ; АВ-29-12П – макропористый анионит с 12% ДВБ. Функциональными группами данных анионитов являются $-\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$, которые слабо гидратированы. Аниониты находились в OH^- -форме. Ионы OH^- упорядочивают структуру воды [2]. Эксперимент проводили в растворах с щелочной средой. Иониты подготавливали по стандартным методикам [3]. Для исследования использовали глицин (Gly), глутаминовую кислоту (Glu) и тирозин (Tyr). Данные аминокислоты были выбраны таким образом, чтобы проследить влияние разного количества их функциональных групп, строения углеводородной цепи и гидрофильно-гидрофобных свойств на энтальпию процесса. Растворы аминокислот готовили по точной навеске при $\text{pH} > 11$, что обеспечивало преимущественное существование их в форме анионов Gly^- , Glu^{2-} и Tyr^{2-} . Концентрация солей аминокислот менялась от 0.01 до 0.1 моль/дм³. Структура и свойства аминокислот [4] приведены в табл. 1.

При рассмотрении процессов взаимодействия ионитов с аминокислотами необходимо учитывать гидрофильные свойства их групп

($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) и гидрофобные свойства углеводородных радикалов. Для оценки баланса гидрофильных и гидрофобных свойств аминокислот в работе [5] использовали параметр H – упрощенный критерий гидрофобности Шатца, который основан на том, что размер молекул аминокислот определяется числом атомов углерода, а снижение гидрофобности при введении в молекулу аминокислоты полярной функциональной группы определяется, для полифункциональных соединений, не столько специфической гидрофильностью группы, сколько самим фактом ее

Таблица 1. Структура и свойства аминокислот

Аминокислота	<i>M</i>	<i>x</i>	<i>H</i>	<i>pK</i>
Глицин $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$	75.07	25	–3.7	$pK(\text{COOH}) = 2.34$ $pK(\text{NH}_2) = 9.6$
Глутаминовая кислота $\text{NH}_2\text{--CH}(\text{COOH})\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$	147.13	0.86	–1.9	$pK(\alpha\text{--COOH}) = 2.19$ $pK(\gamma\text{--COOH}) = 4.25$ $pK(\text{NH}_2) = 9.67$
Тирозин $\text{NH}_2\text{--CH}(\text{COOH})\text{--CH}_2\text{--Ar--OH}$	181.19	0.045	2.1	$pK(\text{COOH}) = 2.2$ $pK(\text{NH}_2) = 9.11$ $pK(\text{OH}) = 10.07$

Обозначения: *x* – растворимость аминокислоты (г/100 г H_2O , 298 К), *H* – параметр гидрофобности. Приведены значения *pK* диссоциации функциональных групп (298 К).

наличия [6]. Согласно значениям параметра *H*, которые приведены в табл. 1 [5], глицин и глутаминовая кислота относятся к гидрофильным соединениям, а тирозин – к низкогидрофобным.

Тепловые эффекты взаимодействия ионитов с растворами солей аминокислот определяли на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 298 К. Использованный микрокалориметрический метод подробно описан в [7]. Методика эксперимента заключалась в следующем. В калориметрический стакан помещали 50 см³ раствора соли аминокислоты, а в лодочку, плавающую на поверхности, 0.2 г анионита и 2 мл воды для его набухания. После термостатирования в течение 24 ч ионит и раствор соли аминокислоты смешивались и регистрировались тепловые эффекты их взаимодействия. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам калориметрических измерений получены термокинетические кривые взаимодействия анионитов АРА-1п, АВ-17-8 и АВ-29-12П с анионами Gly^- , Glu^{2-} и Tyr^{2-} . Данные кривые, представляющие энергию процесса как функцию от времени $W = f(\tau)$, на примере АВ-17-8 и Gly^- , а также АВ-17-8 и Glu^{2-} , приведены на рис. 1. Процесс для всех ионитов сопровождается тепловыделением. На термокинетических кривых имеется один ярко выраженный максимум. Время достижения максимума тепловыделения (τ_{max}) в процессах взаимодействия ионитов с анионами аминокислот в изученном интервале концентраций приведено в табл. 2.

Как видно из табл. 2, величина τ_{max} существенно зависит от типа анионита и количества сшивающего агента. Взаимодействие гелевого ионита АВ-17, содержащего 8% сшивающего агента, с анионами аминокислот характеризуется наибольшими значениями τ_{max} . Уменьшение сшивающего агента до 1% приводит к резкому сокращению

τ_{max} для взаимодействия гелевого анионита АРА-1п с ионами Gly^- , Glu^{2-} и Tyr^{2-} . При переходе к макропористому иониту АВ-29-12П, с 12% сшивающего агента, наблюдается незначительное возрастание τ_{max} по сравнению с анионитом АРА-1п, а если сравнивать с АВ-17-8, то можно отметить существенное уменьшение времени τ_{max} . Как видно из табл. 2, величина τ_{max} для взаимодействия АВ-17-8 с анионами аминокислот в большей степени зависит от структуры аминокислоты. В то время как для анионитов АРА-1п и АВ-29-12П увеличение углеводородной цепи и количества заряженных групп в молекуле аминокислоты незначительно влияет на τ_{max} .

В результате сравнения длительности взаимодействия ионитов с анионами Gly^- , Glu^{2-} и Tyr^{2-} установлено, что время процесса для всех ионов аминокислот возрастает в следующей последовательности: АВ-29-12П < АРА-1п < АВ-17-8. Процесс быстрее заканчивается для макропористого анионита АВ-29-12П. Известно, что макропористые иониты имеют большую поверхность, высокую осмотическую стабильность, улучшенные кинетические свойства [8]. Макропористый ионит АВ-29-12П содержит переходные поры по сравнению с гелевыми АВ-17-8 и АРА-1п, что, очевидно, способствует

Таблица 2. Время достижения максимума тепловыделения

Анионит – ион аминокислоты	τ_{max} , мин
АРА-1п – Gly^-	1.7–3.2
АРА-1п – Glu^{2-}	0.8–3.5
АРА-1п – Tyr^{2-}	1.8–4.0
АВ-17-8 – Gly^-	1.3–8.8
АВ-17-8 – Glu^{2-}	20.0–27.9
АВ-17-8 – Tyr^{2-}	17.7–25.0
АВ-29-12П – Gly^-	0.3–8.8
АВ-29-12П – Glu^{2-}	0.3–5.0
АВ-29-12П – Tyr^{2-}	0.7–7.0

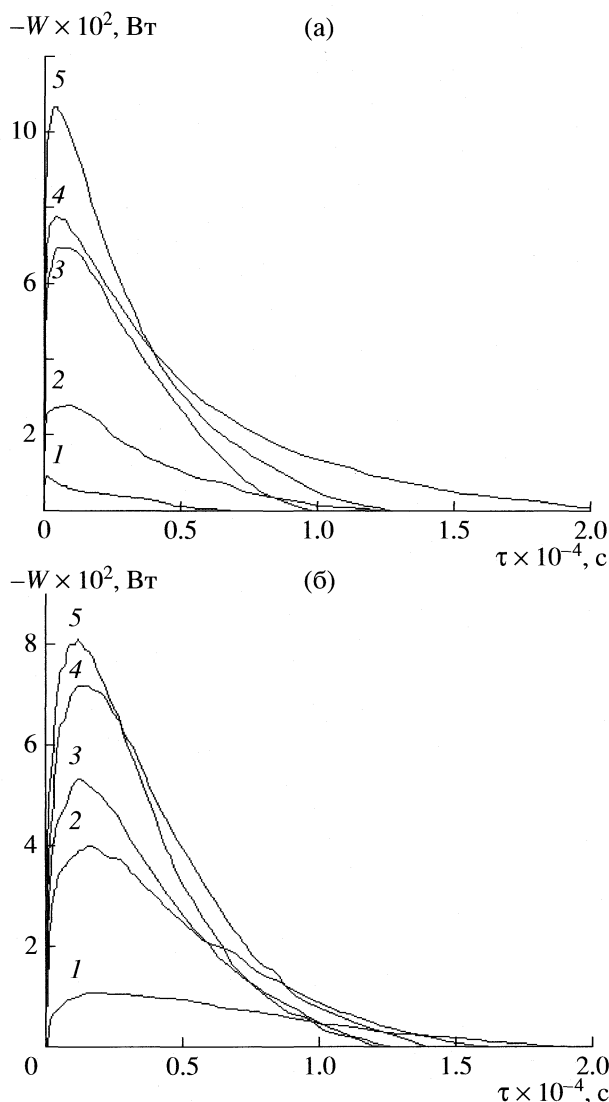


Рис. 1. Термокинетические кривые взаимодействия ионита АВ-17-8 с анионами Gly⁻ (а) и Glu²⁻ (б) при различных концентрациях аниона: 0.01 (1), 0.03 (2), 0.05 (3), 0.07 (4), 0.1 моль/дм³ (5).

более высокой скорости обмена противоионов при их замещении органическими ионами, и как, следствие меньшей длительности процесса.

Из данных термокинетических кривых рассчитаны энтальпии взаимодействия ($\Delta H_{вз}$, кДж/г абсолютно сухого ионита) анионитов с ионами аминокислот, представленные на рис. 2. Как видно из рис. 2, взаимодействие всех анионитов с ионами аминокислот сопровождается экзотермическим эффектом, увеличивающимся с ростом концентрации анионов, за исключением АВ-29-12П и Gly⁻. Энтальпия взаимодействия АВ-29-12П с анионом Gly⁻ увеличивается до концентрации аминокислоты (c_{An}) 0.05 моль/дм³, а затем наблюдается уменьшение и при c_{An} = 0.1 моль/дм³ значение $\Delta H_{вз}$ переходит в эндотермическую область (рис. 2в).

Величина $\Delta H_{вз}$ для гелевого анионита АВ-17-8 при c_{An} = 0.01–0.05 моль/дм³ располагается в следующем порядке: $\Delta H_{вз}(\text{Gly}^-) < \Delta H_{вз}(\text{Glu}^{2-}) < \Delta H_{вз}(\text{Tyr}^{2-})$. Для концентраций аминокислот 0.05–0.1 моль/дм³ величина $\Delta H_{вз}$ для АВ-17-8 меняется в другом порядке $\Delta H_{вз}(\text{Glu}^{2-}) < \Delta H_{вз}(\text{Tyr}^{2-}) \approx \Delta H_{вз}(\text{Gly}^-)$. Для гелевого анионита АРА-1п до концентраций аминокислот 0.05 моль/дм³ также наблюдается одна последовательность $\Delta H_{вз}$: $\Delta H_{вз}(\text{Tyr}^{2-}) < \Delta H_{вз}(\text{Gly}^-) < \Delta H_{вз}(\text{Glu}^{2-})$ и с ростом концентрации от 0.05 до 0.1 моль/дм³ – другая: $\Delta H_{вз}(\text{Gly}^-) < \Delta H_{вз}(\text{Tyr}^{2-}) < \Delta H_{вз}(\text{Glu}^{2-})$. Для макропористого анионита АВ-29-12П величина $\Delta H_{вз}$ для всего изученного интервала концентраций анионов аминокислот меняется в следующем порядке: $\Delta H_{вз}(\text{Gly}^-) < \Delta H_{вз}(\text{Tyr}^{2-}) < \Delta H_{вз}(\text{Glu}^{2-})$.

Кривые $\Delta H_{вз} = f(c_{An})$ имеют сложный характер и состоят из нескольких участков (рис. 2). Природа аниона аминокислоты влияет на величину $\Delta H_{вз}$. Взаимодействие АВ-17-8 с анионом Gly⁻ характеризуется ростом $\Delta H_{вз}$ с увеличением концентрации Gly⁻ (0.01–0.07 моль/дм³). Дальнейший рост концентрации Gly⁻ до 0.1 моль/дм³ практически не изменяет $\Delta H_{вз}$ (рис. 2б). Самый простой по строению органический ион Gly⁻ легче проникает в ионит. Величина $\Delta H_{вз}$ ионита АВ-17-8 с ионами Glu²⁻ и Tyr²⁻ возрастает в интервале концентраций 0.01–0.03 моль/дм³ и превышает значение $\Delta H_{вз}$ для Gly⁻ (рис. 2б).

Вероятно, более сложные по строению ионы Glu²⁻ и Tyr²⁻ взаимодействуют с ионитом двумя функциональными группами. Число взаимодействий возрастает, что и приводит к росту $\Delta H_{вз}$ (рис. 2б). Для концентраций ионов Glu²⁻ и Tyr²⁻ 0.03–0.05 моль/дм³ величина $\Delta H_{вз}$ практически не меняется. Это, очевидно, связано с тем, что все доступные функциональные группы анионита АВ-17-8 уже прореагировали. С ростом c_{An} = 0.05–0.07 моль/дм³ величина $\Delta H_{вз}$ снова возрастает. Как видно из рис. 2б для c_{An} = 0.07–0.1 моль/дм³ энтальпия взаимодействия АВ-17-8 для всех аминокислот меняется незначительно. С понижением количества сшивающего агента до 1% величины $\Delta H_{вз}$ для взаимодействия АРА-1п с Gly⁻, Glu²⁻ и Tyr²⁻ характеризуются меньшими значениями, чем для АВ-17-8 (рис. 2б).

При переходе к макропористому аниониту АВ-29-12П величины $\Delta H_{вз}$ возрастают для концентраций Glu²⁻ и Tyr²⁻ 0.05–0.1 моль/дм³ (рис. 2в), по сравнению с аналогичными величинами для гелевого анионита АВ-17-8. Значение $\Delta H_{вз}$ для системы АВ-29-12П – Gly⁻ при c_{An} = 0.03–0.1 моль/дм³ существенно ниже, чем для ионита АВ-17-8. Данный факт указывает на значительное влияние макропористой и гелевой структуры анионитов на величину $\Delta H_{вз}$.

В работах [9, 10] показано, что при поглощении аминокислот ионитами наблюдается сверхэквива-

лентная сорбция. Представим энтальпию взаимодействия ионитов с анионами аминокислот как сумму энтальпии ионообменной сорбции ($\Delta H_{ис}$) и энтальпии неионообменной сорбции ($\Delta H_{нс}$):

$$\Delta H_{вз} = \Delta H_{ис} + \Delta H_{нс}.$$

Авторы работы [11] отмечают, что взаимодействие полиэлектролитов и сложных органических ионов определяется сосуществованием различного рода взаимодействий: электростатического кулоновского взаимодействия и энергетически относительно слабого взаимодействия (диполь-ионного, диполь-дипольного, образования водородных связей, гидрофобного взаимодействия). Запишем величину $\Delta H_{нс}$ как сумму перечисленных взаимодействий:

$$\Delta H_{нс} = \Delta H_{ди} + \Delta H_{дд} + \Delta H_{вз} + \Delta H_{гв}.$$

При изучении систем анионит – ион аминокислоты необходимо учитывать несколько сильных и слабых межмолекулярных взаимодействий, которые и оказывают влияние на величину $\Delta H_{вз}$. Когда концентрация анионов аминокислот в растворе мала, то, очевидно, преобладает доля $\Delta H_{ис}$, что сопровождается ростом $\Delta H_{вз}$ (рис. 2). С увеличением $c_{Ап}$, когда большинство доступных функциональных групп ионитов прореагировало, растет доля слабых взаимодействий ($\Delta H_{нс}$). Это, вероятно, соответствует участкам кривых $\Delta H_{вз} = f(c_{Ап})$ для интервала концентраций анионов аминокислот 0.07–0.1 моль/дм³, где наблюдается уже незначительный рост $\Delta H_{вз}$ (рис. 2).

Как показано в работе [12] на основе данных ИК-спектроскопии, насыщение анионита АВ-17 ионом Tyr^{2-} сопровождается образованием гидратных комплексов. Введение аминокислоты в ионит приводит к образованию ассоциатов между ионами аминокислоты и молекулами воды в фазе сорбента. Максимальные значения величины $\Delta H_{вз}$ для взаимодействия макропористого анионита АВ-29-12П с Glu^{2-} и Tyr^{2-} при $c_{Ап} = 0.1$ моль/дм³, также можно объяснить возможностью образования ассоциатов ($\Delta H_{нс}$).

В работе [13] отмечено, что при ионном обмене с участием органических ионов имеют место эффекты гидрофобного взаимодействия. Рассмотрим влияние критерия гидрофобности H (табл. 1) на величину $\Delta H_{вз}$. Для гелевого анионита АВ-17-8 последовательность изменения параметра H : $H(\text{Gly}^-) < H(\text{Glu}^{2-}) < H(\text{Tyr}^{2-})$ совпадает с изменением энтальпий взаимодействия $\Delta H_{вз}(\text{Gly}^-) < \Delta H_{вз}(\text{Glu}^{2-}) < \Delta H_{вз}(\text{Tyr}^{2-})$ для интервала $c_{Ап} = 0.01$ –0.045 моль/дм³. При $c_{Ап} = 0.045$ –0.1 моль/дм³ последовательности изменения параметра H и $\Delta H_{вз}$ не совпадают. Для анионита АРА-1п указанная последовательность H совпадает с обратным рядом $\Delta H_{вз}(\text{Tyr}^{2-}) < \Delta H_{вз}(\text{Glu}^{2-}) < \Delta H_{вз}(\text{Gly}^-)$ при $c_{Ап} = 0.01$ моль/дм³, а при увеличении $c_{Ап}$ последовательность $\Delta H_{вз}$ другая: $\Delta H_{вз}(\text{Gly}^-) < \Delta H_{вз}(\text{Tyr}^{2-}) <$

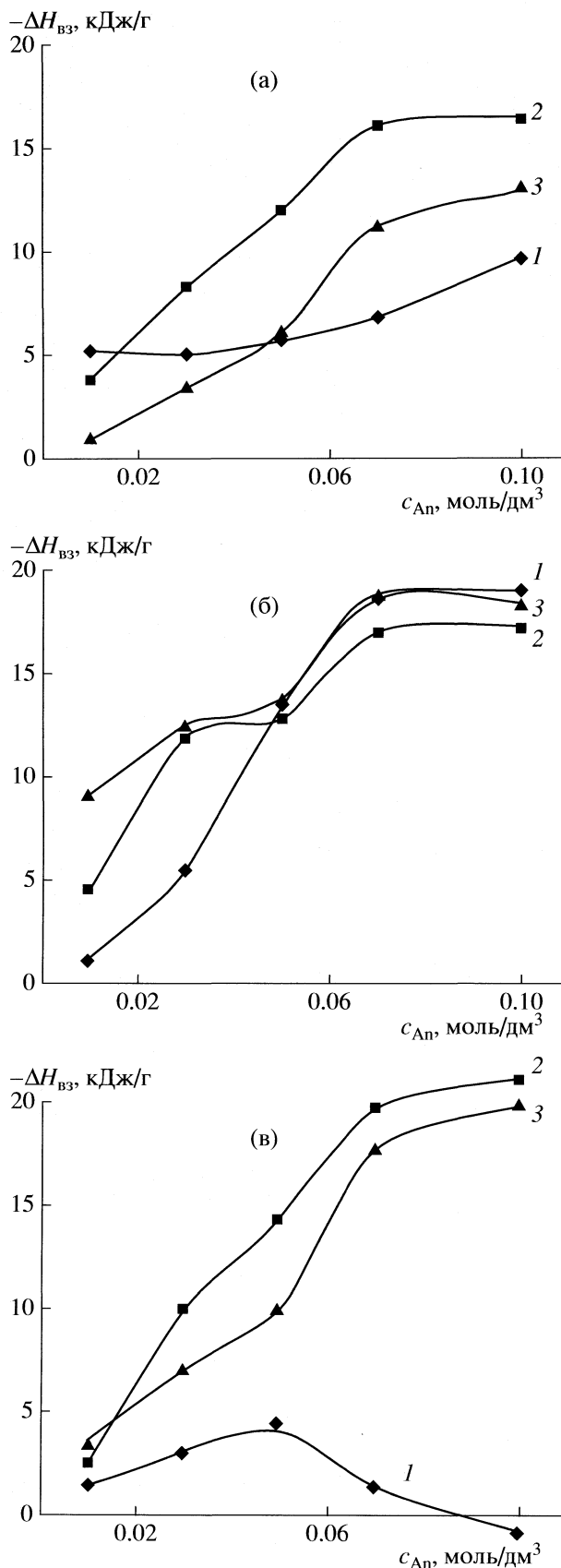


Рис. 2. Энтальпии взаимодействия анионов глицина (1), глутаминовой кислоты (2) и тирозина (3) с ионитами АРА-1п (а), АВ-17-8 (б) и АВ-29-12П (в).

$< \Delta H_{\text{вз}}(\text{Glu}^{2-})$, которая не совпадает с изменением параметра H . Для макропористого анионита АВ-29-12П при $c_{\text{Ап}} = 0.01$ моль/дм³ наблюдается совпадение ряда параметра H и последовательности $\Delta H_{\text{вз}}: \Delta H_{\text{вз}}(\text{Gly}^-) < \Delta H_{\text{вз}}(\text{Glu}^{2-}) < \Delta H_{\text{вз}}(\text{Tyr}^{2-})$. При $c_{\text{Ап}} > 0.02$ моль/дм³ ряд изменения $\Delta H_{\text{вз}}: \Delta H_{\text{вз}}(\text{Gly}^-) < \Delta H_{\text{вз}}(\text{Tyr}^{2-}) < \Delta H_{\text{вз}}(\text{Glu}^{2-})$ не совпадает с изменением гидрофобности.

Взаимодействие ионита АВ-17-8 с 8% ДВБ при $c_{\text{Ап}} = 0.01\text{--}0.045$ моль/дм³ с гидрофобным ионом Tyr^{2-} характеризуется наибольшим тепловым эффектом и с гидрофильным ионом Gly^- – наименьшим $\Delta H_{\text{вз}}$. При дальнейшем увеличении $c_{\text{Ап}}$ связать гидрофобность с величиной $\Delta H_{\text{вз}}$ не представляется возможным, так как не наблюдается какой-либо зависимости. Очевидно, над гидрофобными взаимодействиями начинают преобладать эффекты ион-дипольных взаимодействий и водородных связей. Для ионита АРА-1п с 1% ДВБ взаимодействие с гидрофильным ионом Gly^- ($c_{\text{Ап}} = 0.01$ моль/дм³) сопровождается наименьшим значением $\Delta H_{\text{вз}}$. При других концентрациях Gly^- и для остальных ионов Glu^{2-} и Tyr^{2-} параметр H не оказывает прямого влияния на $\Delta H_{\text{вз}}$. Для макропористого ионита АВ-29-12П с 12% ДВБ при $c_{\text{Ап}} = 0.01$ моль/дм³ также как и для гелевого анионита АВ-17-8 взаимодействие с гидрофобным ионом характеризуется большим значением $\Delta H_{\text{вз}}$, а с гидрофильным – меньшей величиной $\Delta H_{\text{вз}}$.

Таким образом, установлено, что на длительность процесса, время достижения максимума тепловыделения и энтальпию взаимодействия анионитов с анионами аминокислот влияют следующие факторы. С одной стороны, это гелевая и макропористая структура ионитов, количество сшивающего агента. С другой стороны, это строение и

свойства анионов аминокислот, а также их концентрация в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иониты. Каталог. Черкассы: НИИПМ, 1975. 36 с.
2. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-е изд. Л.: Химия, 1984. 272 с.
3. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Я. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280 с.
4. Справочник биохимика. / Под ред. Р. Досон, Д. Элиот, У. Элиот К. Джонс. М.: Мир, 1991. 544 с.
5. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Физико-химические системы сорбат – сорбент – элюент в жидкостной хроматографии. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2003. 240 с.
6. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 688 с.
7. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1991. 102 с.
8. Копылова В.Д., Астанина А.Н. Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987. 192 с.
9. Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1976. Вып. 11. С. 22.
10. Селеменев В.Ф., Мирошникова З.П., Огнева Л.А. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 1992.
11. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286 с.
12. Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Амелин А.Н., Загородний А.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 996–1000.
13. Альтишулер Г.Н., Афанасьева Г.И. // Хим.-фарм. журн. 1975. Т. 9. № 2. С. 45.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.183.123.2+547.466

ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА МЕТИОНИНА С КАРБОКСИЛЬНЫМИ КАТИОНИТАМИ В МЕДНОЙ ФОРМЕ

© 2009 г. Л. П. Бондарева*, Д. В. Овсянникова*, В. Ф. Селеменев**

*Воронежская государственная технологическая академия

**Воронежский государственный университет

E-mail: odv80@bk.ru

Поступила в редакцию 25.04.2008 г.

Калориметрическим, сорбционным и спектроскопическими методами изучено влияние кислотности водного раствора метионина на его взаимодействие с карбоксильными катионитами в медной форме. Установлено, что в интервале рН от 5 до 12 происходит распределение метионина между водным раствором и сорбентом с образованием в щелочной области комплексных соединений с катионами меди(II) в обеих фазах. Определены энтальпии взаимодействия метионина с КБ-2, КБ-4 в медной форме при различных рН.

В последнее время возрос интерес к хелатным соединениям биогенных элементов с органическими лигандами, в первую очередь с аминокислотами, проявляющим разные виды биологической активности. При образовании соединений аминокислот с неорганическими веществами изменяются их химические и биологические свойства, причем ионы металлов в сочетании с аминокислотами становятся менее токсичными и могут катализировать различные биохимические процессы. Как показано в [1], на взаимодействие в системах ионообменник – аминокислота – ионы меди(II) оказывает существенное влияние природа ионита, кислотность водного раствора, степень заполнения сорбента минеральными катионами и другие факторы. В настоящей работе исследованы взаимодействия в системе, состоящей из двух фаз: катионообменника и водного раствора, в каждой из которых осуществляются равновесия между аминокислотой метионином и катионами меди(II). Выбор метионина обусловлен его значимостью для поддержания роста и азотистого равновесия организма человека и животных и практически полным отсутствием данных о сорбции этой аминокислоты карбоксильными катионитами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны гелевые слабокислотные карбоксильные катиониты КБ-2, КБ-4, характеристики которых приведены в работе [2] и алифатическая моноаминомонокарбоновая серосодержащая аминокислота – метионин. Депротонированную (Na^+) форму катионитов получали по стандартной методике [3]. Медную форму готовили, помещая навеску де-

протонированного ионита в раствор нитрата меди(II) с концентрацией 0.5 моль/дм^3 на сутки, периодически перемешивая.

Растворы метионина готовили из перекристаллизованной аминокислоты марки “ч. д. а.” по навеске. Кислотность раствора в интервале рН от 2 до 12 создавали добавлением раствора гидроксида калия или соляной кислоты и контролировали на иономере И-130 с помощью цепи, составленной из хлоридсеребряного и стеклянного электродов.

Изотермы сорбции метионина при 298 К из водных растворов различной кислотности на катионитах в медной форме получали методом отдельных навесок [1]. Концентрацию метионина в исходных и равновесных (c , моль/дм³) растворах определяли по градуировочным функциям зависимости оптической плотности от концентрации метионина в растворе, полученным двумя способами: по реакции с медью(II) на колориметре фотоэлектрическом концентрационном КФК-2МП и на спектрофотометре UVMini-1240 при характеристической длине волны. Концентрацию ионов меди(II) контролировали иодометрически. Количество поглощенного ионитом компонента (c , моль/г) рассчитывали по уравнению материального баланса [2]. Расчет сорбционной обменной емкости катионита (СОЕ, моль/г) по изученному веществу и условной концентрационной константы сорбционного равновесия ($\tilde{K}_s$) проводили по линейной форме изотермы сорбции [4].

Тепловые эффекты взаимодействия метионина и катионита определяли при 298 К на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [5]. В калориметрическую ячейку помещали раствор метионина объемом 50.00 см^3 с кон-

центрацией 0.050 моль/дм³, в плавающую лодочку – навеску воздушно-сухого ионита, массой 0.2 ± 0.00020 г. Инициирование реакции проводили с помощью механизма качания и регистрировали тепловой поток (W , мВ) с помощью мультиметра. Тепловой эффект определяли графическим интегрированием функции $W = f(t)$. Энтальпию взаимодействия (ΔH) рассчитывали по результатам трех параллельных опытов [2], погрешность ее определения не превышала 3%.

Инфракрасные спектры получали на приборе “Specord IR-75” в интервале волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹. Образцы воздушно-сухих ионитов в изучаемых формах измельчали до состояния “пудры” и запрессовывали в таблетки с бромидом калия в соотношении 1:100. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные [3, 6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

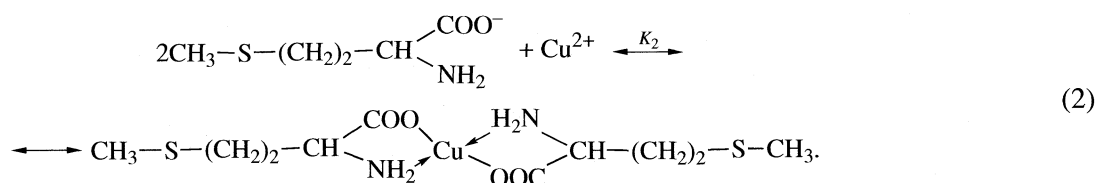
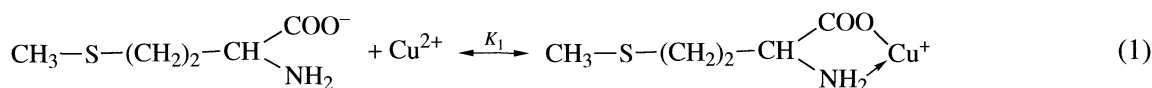
Предполагается, что метионин может образовывать комплексные соединения с катионами меди(II) как в растворе, так и в фазе ионита, возможность образования и устойчивость соединений должна зависеть от кислотности внешнего раствора. Сорбционным методом определены условия поглощения метионина карбоксильными катионитами в медной форме. Примеры изотерм сорбции аминокислоты медными формами карбоксильных катионитов показаны на рис. 1. Метионин поглощается в наибольшей степени из раствора с pH 10 на КБ-2, а в наименьшей – из нейтрального на КБ-4.

Результаты определения СОЕ катионитов по метионину и условных концентрационных констант равновесия сорбции ($\tilde{K}_s$) приведены в табл. 1. Сорбционная емкость для обоих марок катионитов увеличивается при переходе из нейтральной в щелочную область, причем для КБ-2 ее значение увеличи-

вается в 2.5 раза, а для КБ-4 – в 5 раз. Величины $\tilde{K}_s$, как в кислых, так и в щелочных растворах практически одинаковы. Зависимость сорбции аминокислоты на ионитах КБ-2 и КБ-4 в медной форме от кислотности внешнего раствора, представленная на рис. 2, показывает, что увеличение c_t метионина происходит в области pH от 8 до 12, причем на КБ-2 сорбция в 2 раза выше. При низких концентрациях аминокислоты в растворе на карбоксильных катионитах осуществляется ионообменная реакция. Увеличение сорбции метионина на медной форме карбоксильных катионитов обнаружено из кислых сред в области присутствия катиона метионина в растворе. Минимальная сорбция установлена в области значений pH растворов, близких к изоэлектрической точке аминокислоты ($pI = 5.74$).

Влияние на сорбцию метионина кислотности раствора подтверждается спектроскопическими исследованиями в инфракрасной области (рис. 3). При комплексообразовании функциональные группы ионита замещают молекулы воды в координационной сфере иона Cu^{2+} . Сорбция метионина в результате образования связи карбоксильной группы с аминокислотой приводит к смещению и изменению интенсивности полос поглощения по сравнению с медной формой карбоксильного катионита. Наиболее значительные отличия в спектрах поглощения различных форм катионитов выявлены в области 400–1800 см⁻¹.

Проведенные исследования и данные [7, 8] позволяют предположить, что в системе, содержащей карбоксильный катионит в медной форме и метионин в водном растворе, при различных pH будут осуществляться равновесия с соответствующими константам K_i . В литературе имеются сведения об образовании моно- и билигандных комплексов между ионом меди(II) и метионином, схемы образования которых приведены ниже:



Значения констант устойчивости комплексов меди(II) с метионином приведены в [7]: $\lg K_1 = 7.87$, $\lg K_2 = 6.85$.

На межфазной поверхности и в фазе ионита могут реализовываться равновесия, схематически описанные ниже:

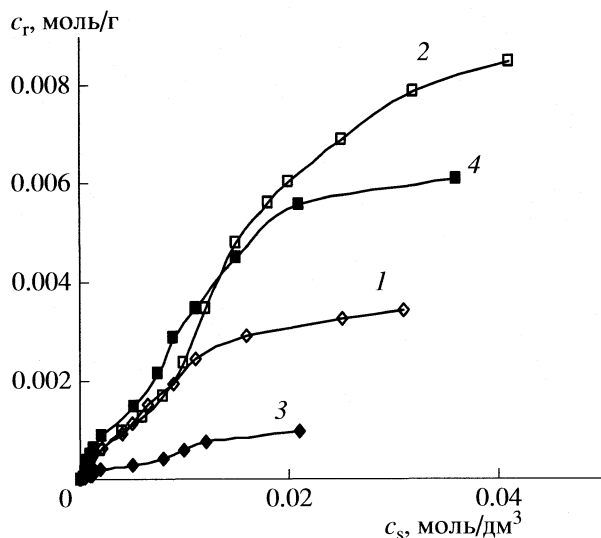


Рис. 1. Изотермы сорбции метионина на медных формах КБ-2 (1, 2) и КБ-4 (3, 4) при 298 К из водного раствора с pH 6 (1, 3) и 10 (2, 4).

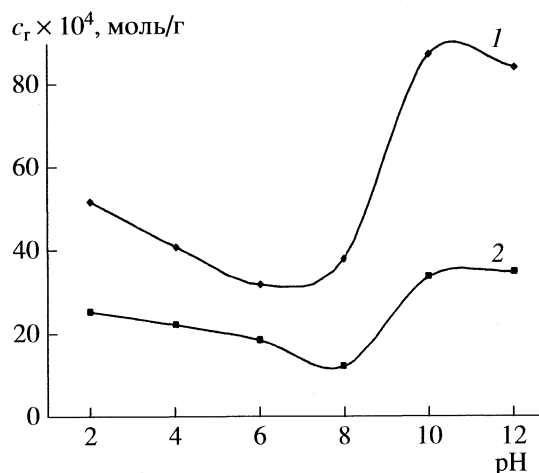
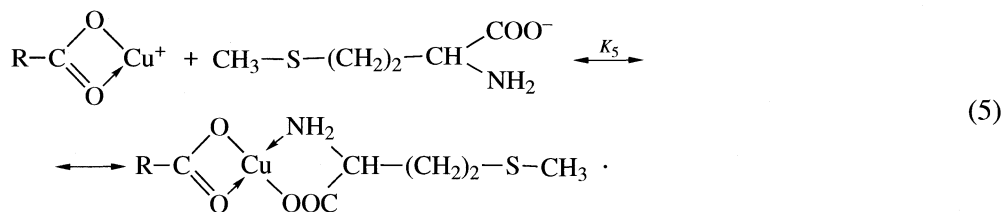
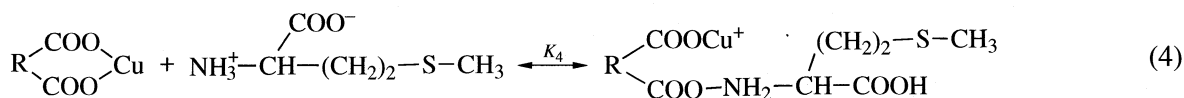
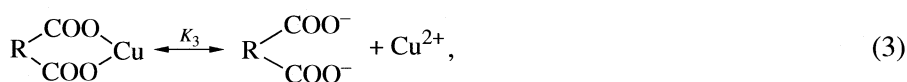


Рис. 2. Изотермы сорбции метионина при различных pH на КБ-2 (1) и КБ-4 (2) в медной форме.



Можно предположить, что в интервале $2 < \text{pH} < 9$ в различной степени осуществляются все указанные равновесия, однако наиболее вероятно необменное поглощение катиона и цвиттер-иона метионина. При $\text{pH} > 9$ в растворе преимущественно присутствует анионная форма аминокислоты и может осуществляться равновесие (1), а при высоких концентрациях лиганда – равновесие (2). На медной форме карбоксильного катионита из щелочных растворов возможен как ионный обмен согласно уравнению (4), так и образование комплексных соединений в фазе ионита между ионом меди(II) и анионом метионина, согласно схеме равновесия (5), предположение об образовании подобного комплекса в фазе ионита появилось из-за отсутствия десорбции ионов меди(II) в равновесный раствор при низких концентрациях метионина. Изложенное выше обуславливает сложный характер зависимости энтальпии взаимодействия от кислотности водного раствора метионина, показанной на рис. 4.

В работе определены тепловые эффекты взаимодействий карбоксильных катионитов в медной форме с растворами метионина. Термокинетические кривые взаимодействия метионина с катионитами имеют типичный вид [3]. Установлено, что для КБ-4 тепловыделение достигает максимального значения на 7–15 минуте с начала процесса, а для КБ-2 – на 20–40 мин. Протекающие процессы сопровождаются выделением тепла во

Таблица 1. Характеристики равновесия сорбции метионина на карбоксильных катионитах в медной форме (COE, ммоль/г)

Катионит	pH 6		pH 10	
	COE	$\tilde{K}_s$	COE	$\tilde{K}_s$
КБ-2	3.8	90.12	9.33	88.10
КБ-4	1.2	94.24	6.4	90.07

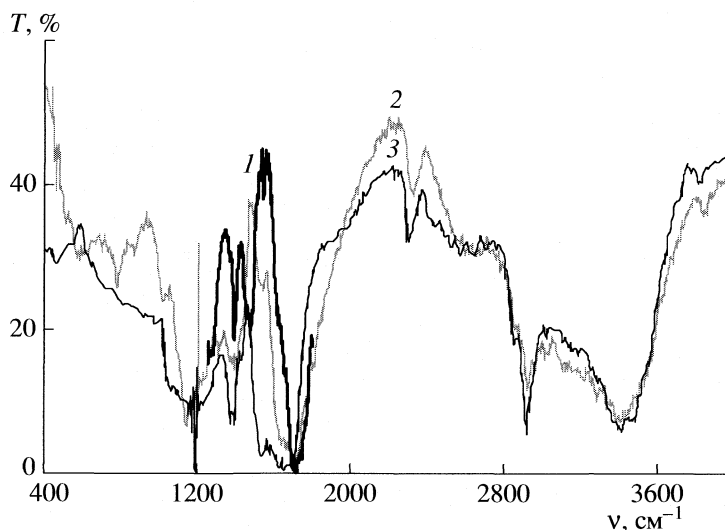


Рис. 3. ИК-спектры КБ-2 в медной форме до сорбции (1) и после сорбции из раствора с pH 4 (2) и 10 (3).

всем интервале pH. Значения $W_{\max}$ для обеих марок смолы сравнимы по величине, однако время достижения максимума тепловыделения на КБ-2 в 3 раза больше.

Энтальпия взаимодействия карбоксильных катионитов в медной форме с раствором метионина при различных pH представлены на рис. 4. Из графика видны достаточно сложные зависимости ΔH от кислотности среды, максимальная энтальпия соответствует сорбции метионина на КБ-2 в щелочной среде, для обоих катионитов отмечено некоторое снижение энтальпии в сильнощелочном растворе pH 12. Зависимости ΔH и c_r от кислотности среды при взаимодействии метионина с КБ-2 схожи по форме: минимальное значение функции установлено в нейтральной области и увеличение ее в щелочной. Для катионита КБ-4 зависимость ΔH от кислотности раствора имеет более слож-

ный характер с наибольшим значением в кислой области при pH 4. Подобное изменение ΔH от pH было обнаружено для взаимодействия данного катионита в депротонированной форме с метионином. Можно предположить, что при поглощении аминокислоты КБ-2 не происходит сложных перестроек матрицы ионита, и энтропийная составляющая энергии реакции невелика, в то время как взаимодействие метионина с КБ-4 требует конформационных перестроек в фазе полимера [9].

С использованием диаграмм распределения ионных форм метионина по pH были определены энтальпии реакций карбоксильных катионитов в медных формах с различными ионными формами аминокислоты при 298 К (табл. 2). Невысокие значения энтальпии взаимодействия катиона и цвиттер-иона метионина с карбоксильными катионитами подтверждает необменный характер его поглощения и на КБ-2, и на КБ-4, в то время как увеличение ΔH взаимодействия аниона метионина с карбоксильными катионитами свидетельствуют об образовании соединения в фазе ионообменников.

Таким образом, с использованием сорбционного, калориметрического и спектроскопических методов определено, что метионин, распределяясь между растворами и катионитом, способен в большей степени поглощаться катионитом КБ-2, отличающимся от КБ-4 не только полимерной матрицей, но и близким расположением карбоксильных групп друг к другу. Сделано предположение о структуре образующихся в фазе ионита и в растворе комплексов меди с метионином. Наибольшее влияние на взаимодействие в изученных

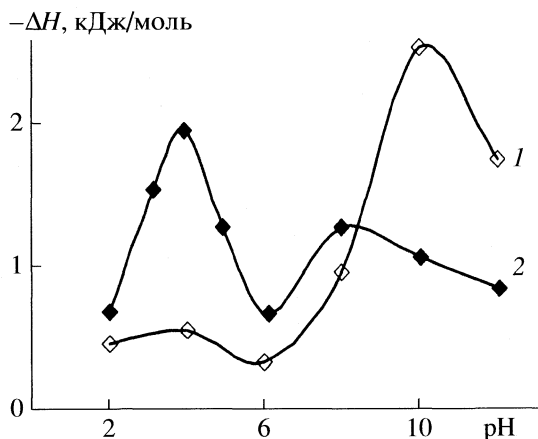


Рис. 4. Энтальпии сорбции метионина при различных pH на КБ-2 (1) и КБ-4 (2) в медной форме.

Таблица 2. Энтальпии взаимодействия ($-\Delta H$, Дж/моль) карбоксильных катионитов в медной форме ($R-COO\text{Cu}$) с ионами метионина при 298 К

Ион метионина	КБ-2	КБ-4
$\text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{COOH} \\ \searrow \text{NH}_3^+ \end{matrix}$	443 ± 13	667 ± 20
$\text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{COO}^- \\ \searrow \text{NH}_3^+ \end{matrix}$	324 ± 10	647 ± 19
$\text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{COO}^- \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	2456 ± 74	1040 ± 31

системах оказывает кислотность раствора: из щелочных сред метионин может успешно поглощаться с образованием в фазе карбоксильных катионитов комплексных соединений с медью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овсянникова Д.В., Бондарева Л.П., Селеменев В.Ф. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1552.
2. Овсянникова Д.В., Селеменев В.Ф., Бондарева Л.П., Амелин А.Н. // Там же. 2007. Т. 81. № 10. С. 1887.
3. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская П.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
4. Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами / Г.С. Либинсон. М.: Медицина, 1979. 182 с.
5. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 104 с.
6. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров / А. Эллиот. М.: Мир, 1972. 159 с.
7. Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвяздовская В.Л. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами. Киев: Наук. думка, 1979. 228 с.
8. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Гарфутдинова А.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 506.
9. Копылова В.Д., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С., Астапов А.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 5. С. 720.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.781.4, 678.644'142, 546.212

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ БРОМИД 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ–ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ВОДА

© 2009 г. Л. М. Раменская, Е. П. Гришина

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: LMR@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.04.2008 г.

Изучены смеси бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr) и полиэтиленгликоля (PEG) молекулярной массы 1500 и 40000 при содержании BMImBr 4–74 мас. %. Методом TG- и DSC-анализа показано, что совместимость BMImBr и PEG улучшается при уменьшении молекулярной массы полимера, при массовом соотношении BMImBr:PEG₁₅₀₀ = 1:3 образуется фазово-устойчивый композит. На основании результатов кондуктометрических исследований определены коэффициенты диффузии $D_{\pm}$ и электропроводности f BMImBr в смесях. Установлено, что в рассматриваемых системах BMImBr ведет себя, как сильный электролит. Методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде показано, что в отличие от системы BMImBr–H₂O в трехкомпонентной смеси BMImBr–PEG₁₅₀₀–H₂O вода не проявляет электрохимической активности в пределах “электрохимического окна” BMImBr.

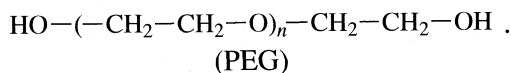
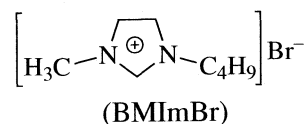
Расплавленные при температуре ~20°C соли (RTMS), называемые ионными жидкостями, состоят из крупного органического катиона и крупного органического или неорганического аниона. Благодаря своим уникальным свойствам (электропроводность (χ) и температура разложения (t_d), плавления (t_m) и стеклования (t_g), давления паров жидкости, совместимость с различными веществами др.) эти относительно новые соединения вызывают большой интерес в различных научных и производственных отраслях [1].

В последние годы RTMS нашли применение в электролитных полимерных системах, где играют роль как носителей заряда, так и нелетучего пластификатора [2–7]. Внедрение высокопроводящих RTMS в полимерную матрицу прямым смешением с полимером [2–4] или “in situ” полимеризацией исходных мономеров в RTMS как растворителях [5–7], приводит к увеличению проводимости, термостабильности и эластичности полимера.

Весьма эффективными компонентами полимерных электролитов с высокой ионной проводимостью оказались RTMS на основе катионов имидазола (Im⁺). Так трифлаты и тетрафторбораты 1-этил-3-метилимидазолия (EMIm⁺) и 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIm⁺) сочетали с поли(винилиденфтор)гексафторпропиленом [PVdF(HEP)] и получали композиты с проводимостью при температуре ~20°C от 1.1×10^{-3} до 5.8×10^{-3} См/см [4]. Тетрафторборат [5] и фторгидрогенезированный фторид EMIm⁺ [7] использовали при полимеризации мономеров 2-гидроксиэтилметакрилата (HEMA) и получали прозрачный, пленкообразующий гелевый электролит с проводимостью 2×10^{-4} См/см

(303 K) и 2.3×10^{-2} См/см (300 K) соответственно. В [6] N-винил-3-этилимидазолиум бис((трифторметил)-сульфонил)имид (EVImTSFI), синтезированный из мономера N-винил-3-этилимидазолия бромида (EVImBr), полимеризовали и прививали к $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_8$ - или $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_6$ -цепи, проводимость полученных полимерных электролитов составила 2×10^{-4} и 4×10^{-4} См/см (303 K) соответственно. Свободнорадикальной полимеризацией солей (EVIm⁺) [8] получены высоко-молекулярные полимеры максимальной проводимости 1.5×10^{-5} См/см.

Объектами исследования в данной работе послужили 1-бутил-3-метилимидазолия бромид (BMImBr) и полиэтиленгликоль молекулярной массы 1500 (PEG₁₅₀₀, $n = 34$) и 40000 (PEG₄₀₀₀₀, $n = 951$):



Выбранные PEG отвечают большинству требований, которые предъявляют к полимерным матрицам: они имеют электронодонорные группы (–O–), способные к координационным взаимодействиям, достаточно аморфны (степень аморфности регулируется молекулярной массой), хорошо растворимы в воде и в большинстве органических растворителей [9].

Таблица 1. Термохимические параметры системы BMImBr–PEG–H₂O

Система	с, мас. %			ΔH_m , Дж/г	t_d , °C	$-\Delta m_{H_2O}$, %	$-\Delta m$, %
	BMImBr	PEG	H ₂ O				
PEG ₁₅₀₀	0	98.7	1.3	140.2	267	0	100
I-1	5.0	94.0	1.0	136.4	255	1.1	98.0
I-2	11.4	87.2	1.4	124.6	230	1.3	97.0
I-3	25.3	72.7	2.0	110.8	220	1.4	95.9
BMImBr(I)	97.4	0	2.6	30.8	117	2.7	95.5
PEG ₄₀₀₀₀	0	99.7	0.3	180.8	285	0	100
II-1	3.7	96.1	0.2	–	220 330	0.5	3.6 95.9
II-2	10.5	89.1	0.4	136.3 ¹ 152.7 ²	220 320	1.4	6.8 89.9
II-3	25.3	74.0	0.7	106.3 ¹ 130.8 ²	220 330	3.4	24.5 70.1
BMImBr(II)	98.2	0	1.8	54.4	219	1.8	97.9

Обозначения: ¹ и ² – первый и второй нагрев соответственно.

В [10, 11] исследовали влияние воды на физико-химические свойства BMImBr и установили, что H₂O оказывает пластифицирующее действие и повышает электропроводность соли: BMImBr (0.64 мас. % H₂O) – кристаллическое вещество с температурой кристаллизации (t_c) 30.4°C, (t_g) – 60.5, (t_m) 77.4°C, (t_d) 230°C; BMImBr (2.6 мас. % H₂O) при температуре ~20°C находится в метастабильном состоянии переохлажденного расплава, (t_g) –73°C, (t_m) 55°C, (t_d) 117°C и (χ) 2.7×10^{-4} См/см. Поэтому BMImBr с небольшим количеством H₂O представляет интерес как электропроводящий и пластифицирующий компонент для PEG в композитных полимерных электролитах.

Целью работы является определение совместимости BMImBr и выбранных PEG, концентрационных условий существования систем BMImBr–PEG₁₅₀₀ (PEG₄₀₀₀₀), изучение влияния состава на термохимические и электрохимические свойства полученных композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соль BMImBr получали по методике, описанной в работе [10], идентифицировали методами ЯМР, ИК-, масс-спектропии и по температуре плавления. Полимеры PEG₁₅₀₀ (Loba Feinchemie) и PEG₄₀₀₀₀ (Ferak Berlin) использовали без предварительной очистки. Равновесное содержание воды в реактивах определяли методом Фишера [12]. Все препараты хранили в эксикаторе при остаточной влажности 5×10^{-3} мг/л.

Смеси BMImBr и PEG₁₅₀₀ (I), а также BMImBr и PEG₄₀₀₀₀ (II) различного состава готовили прямым смешением расплавленных исходных компонен-

тов, выдерживали при 100°C и периодическом перемешивании в течение часа, затем охлаждали в эксикаторе до температуры ~20°C. Остаточное содержание воды контролировали методом Фишера и гравиметрически. Содержание BMImBr в смесях менялось в пределах 4–74 мас. % или 16–76 мол. % для I и 50–82 мол. % для II, молярное отношение $(-\text{CH}_2)_2\text{O}/\text{BMImBr}$, где $(-\text{CH}_2)_2\text{O}$ – элементарное звено полимерной цепи, уменьшалось соответственно от 98 и 135 до 2.

TG-анализ проводили на анализаторе фирмы NETZCH TG 209 F1 в токе аргона 20 мл/мин. DSC-анализ выполняли на калориметре фирмы NETZCH DSC 204 F1, материал капсулы – Al, масса образца – 20 мг, нагрев в атмосфере N₂ от –110 до 100°C, скорость нагрева 10 К/мин. При данной скорости сканирования стеклование достигнуто не для всех систем и в данной работе не обсуждается. Значения термохимических параметров приведены в табл. 1.

Электропроводность измеряли переменноточным методом в герметично закрытой термостатируемой стеклянной ячейке с гладкими платиновыми электродами при помощи моста переменного тока Р 5021 в интервале частот переменного тока $f = 1\text{--}20$ кГц с последующей экстраполяцией линейной зависимости проводимости G от $1/f$ на $1/f \rightarrow 0$ [13]. Температурный диапазон измерений – от 20 до 80°C, точность поддержания температуры ± 0.1 К. Твердые при обычных температурах композиты переносили в ячейку в расплавленном состоянии, охлаждали, затем проводили измерения.

Измерения электрохимического окна проводили в герметичной стеклянной ячейке на плати-

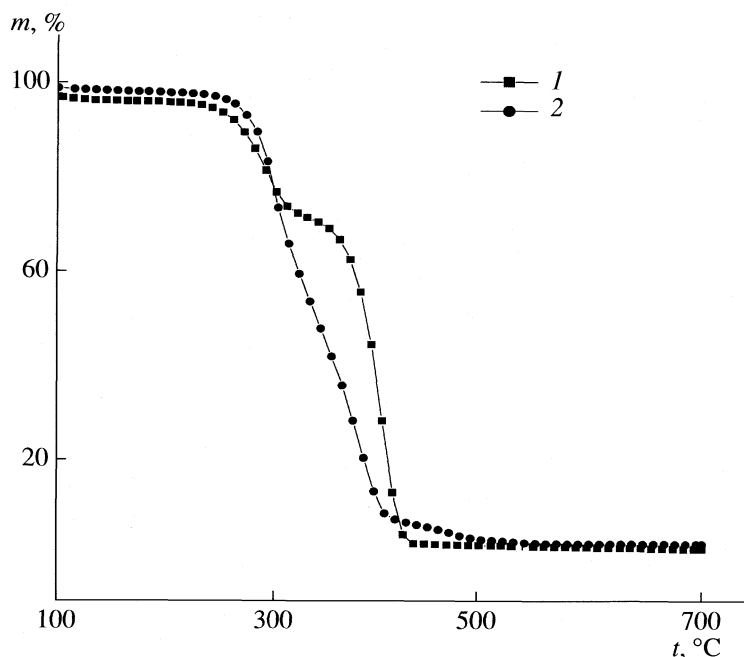


Рис. 1. Изменение массы образцов II-3 (1) и I-3 (2) (концентрации в табл. 1) от температуры.

новом электроде при помощи импульсного потенциостата ПИ 50-1 в режиме циклической вольтамперометрии со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с при $70 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Противоелектрод и электрод сравнения изготовлены из платины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расплавленные BMImBr и PEG₁₅₀₀ хорошо совместимы во всем изученном диапазоне составов с образованием прозрачных, фазово-устойчивых композитов I. Смешение расплавов BMImBr и PEG₄₀₀₀₀ давали мутные, расслаивающиеся во вре-

мени смеси II. Отмечено аномальное повышение, а затем падение вязкости полимеров при добавлении ионной жидкости. После охлаждения обе системы застывали в виде непрозрачной однородной массы.

Вода является постоянной примесью ионных жидкостей и полимеров, поэтому полученные смеси представляют собой трехкомпонентные системы BMImBr-PEG-H₂O. Сорбционная вода прочнее связана с полимером, чем с ионной жидкостью: по данным термогравиметрии BMImBr (2.6 и 1.8% H₂O) полностью теряет влагу ($-\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$) до начала разложения, в то время как масса исходных PEG практически не изменяется (табл. 1). Смеси I, подобно полимеру, способны удерживать равновесную воду, например, в полимерной матрице I-3 при 220°C остается до 0.6% воды. Смеси II при нагревании быстро расслаиваются, теряют влагу и часть составляющих компонентов. Так из кривых TG анализа (рис. 1) видно, что смеси II-3 соответствует две температуры декомпозиции (t_d) и два значения ($-\Delta m$) (убыль массы образца при разложении). Значения t_d систем II близки к температурам разложения исходных компонентов, а значения ($-\Delta m$) в среднем на 12.6 и 1.4% меньше массового содержания соответственно BMImBr и PEG₄₀₀₀₀ (табл. 1). Система I-3, напротив, имеет одно значение температуры разложения, которое характеризует t_d гомогенного композита.

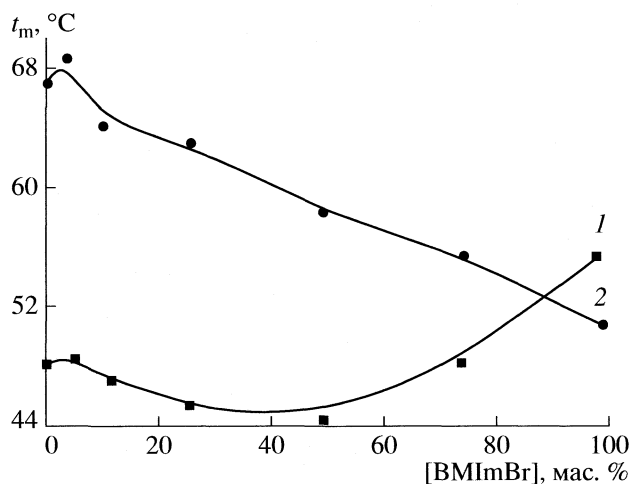


Рис. 2. Изменение температур плавления (t_m) смеси I (1) и II (2) от содержания BMImBr.

Влияние состава на температуру плавления (t_m) систем показано на рис. 2. Значения t_m смеси I

приведены, как средние из совпадающих величин первого и второго циклов нагрева, для смеси II использованы t_m первого сканирования, так как DSC-кривые для этих систем плохо воспроизводимы (табл. 1). Из рис. 2 видно, что максимум на кривых в области низких концентраций ионной жидкости коррелирует с наблюдаемым изменением вязкости смесей, минимум на кривой (1) отвечает композиту массового состава BMImBr:PEG₁₅₀₀ = 1:3. Температура плавления смеси II монотонно падает, и компоненты BMImBr и PEG₄₀₀₀ в изученном диапазоне составов не образуют системы с новыми свойствами.

Из приведенных данных следует, что в отличие от системы I, система II является нестабильной. Удлинение полимерной цепи ведет к изменению морфологии композитного материала от гомогенной до фазово-разделенной. Таким образом, совместимость BMImBr и PEG улучшается при уменьшении молекулярной массы полимера, что характерно для большинства полимер-олигомерных композитов [14].

Переменно-токовым методом получены температурные и концентрационные зависимости удельной электропроводности (χ) систем I-1, I-2 и I-3 (табл. 2) с постоянным молярным содержанием воды (~40 мол. %).

При температуре ~20°C двухкомпонентная система BMImBr-H₂O представляет собой жидкость или твердое вещество с высокой ионной проводимостью [11]. Полиэтиленгликоль не обладает электрической проводимостью в исследованном диапазоне температур. Добавление PEG₁₅₀₀ к переохлажденному расплаву BMImBr приводит к изменению фазового состояния и резкому снижению χ смеси. При температуре 20°C электропроводность композита I-3 (1.1×10^{-5} См/см) более чем на 2 порядка ниже, чем у близкой по содержанию воды системы BMImBr-H₂O (41 мол. % H₂O, $\chi = 2.3 \times 10^{-3}$ См/см). Различие в величинах χ сохраняется при 80°C (1.55×10^{-3} и 0.25 См/см соответственно), когда обе системы находятся в жидком состоянии. Электропроводность трехкомпонентных систем BMImBr-PEG₁₅₀₀-H₂O возрастает при увеличении содержания соли. При 80°C значения χ составляют 0.27×10^{-3} (I-1), 0.72×10^{-3} (I-2) и 1.55×10^{-3} См/см (I-3).

При температуре ~20°C трехкомпонентные смеси I показывают электропроводность на уровне 10^{-5} См/см, характерную в этих условиях для большинства твердых растворов солей в полимерах [6, 15]. В температурном диапазоне от 40 до 60°C величина χ изучаемых композитов нарастает скачкообразно (рис. 3), что обусловлено переходом системы из твердого состояния в жидкое (плавлением при 45–48°C). В интервале температур 60–80°C, как видно из рис. 3, поведение электропроводности подчиняется уравнению Аррени-

Таблица 2. Коэффициенты диффузии ($D_{\pm}$) и электропроводности (f) BMImBr в трехкомпонентной системе BMImBr-PEG₁₅₀₀-H₂O

Система	f			
	40°C	60°C	70°C	80°C
I-1	0.74	0.85	0.88	0.91
I-2	0.37	0.75	0.85	0.90
I-3	0.19	0.60	0.70	0.75
λ^0 , мСм см ² /моль				
BMImBr-PEG ₁₅₀₀ -H ₂ O	45.4	722.9	873.0	1071.3
$D_{\pm}$, см ² /с				
	1.27×10^{-8}	2.15×10^{-7}	2.68×10^{-7}	3.38×10^{-7}

уса. Величина эффективной энергии активации удельной электропроводности (E_{χ}) смесей составляет 20–30 кДж/моль и близка по своим значениям к E_{χ} обводненных расплавов используемой соли BMImBr [11], а также твердых полимерных электролитов, в том числе и на основе ионных жидкостей [15, 16]. В данном температурном диапазоне E_{χ} линейно убывает с уменьшением содержания ионной жидкости в композите (рис. 4).

Относительный температурный коэффициент электропроводности (β_{χ}), рассчитанный по формуле [17]:

$$\beta_{\chi} = (\chi^{80^\circ} - \chi^{60^\circ}) / (\chi_{\text{ср}} \Delta t), \quad (1)$$

где χ^{80° , χ^{60° и $\chi_{\text{ср}}$ – значения удельной электропроводности смесей при соответствующих температурах и среднеарифметическое между ними, Δt – температурный диапазон измерений (20°C), ли-

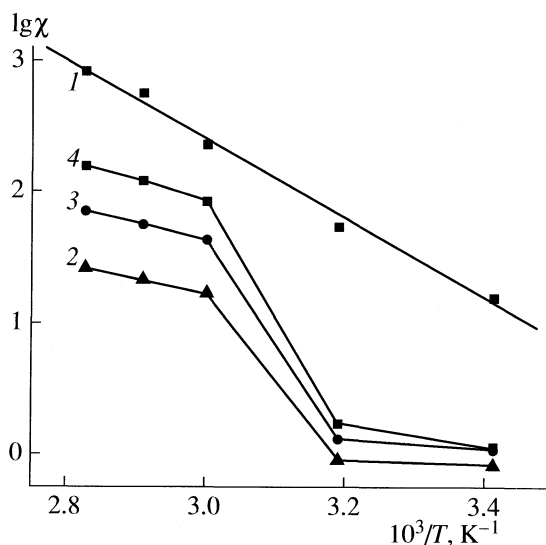


Рис. 3. Зависимости $\lg \chi$ от $1/T$ для различных систем: BMImBr (41 мол. % H₂O) (1), I-1(2), I-2 (3), I-3 (4).

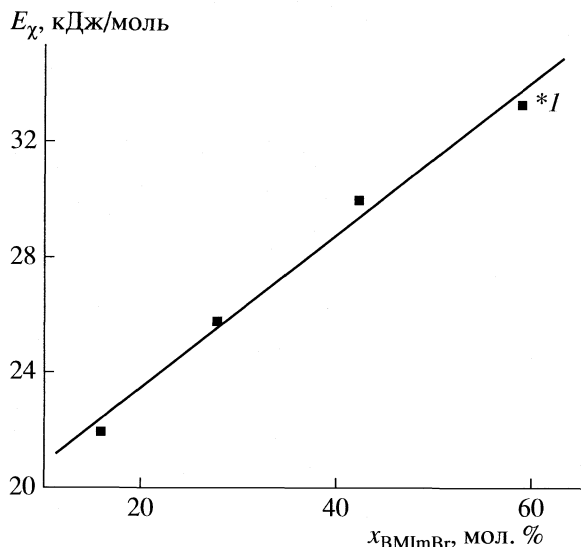


Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации удельной электропроводности систем BMImBr-PEG₁₅₀₀-H₂O от содержания BMImBr, 1 – система BMImBr-H₂O (41 мол. % H₂O).

нейно снижается с ростом содержания PEG₁₅₀₀ в системе, принимая для системы I-1 значение 0.022, характерное для водных растворов диссоциирующих солей [18].

В соответствии с уравнением [19]:

$$\lambda = \lambda^0 - k\sqrt{c}, \quad (2)$$

где λ и λ^0 – соответственно молярная и предельная молярная электропроводности BMImBr в рассматриваемых системах, k – константа, c – концентрация, моль/л, получены величины λ^0 , значения которых приведены в табл. 2. С использованием величин λ^0 по уравнению Нернста–Эйнштейна [19]

рассчитаны коэффициенты диффузии ($D_{\pm}$) BMImBr в трехкомпонентных системах I:

$$D_{\pm} = \frac{RT}{zF^2} \lambda^0, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; z – заряд иона; F – постоянная Фарадея. Величины $D_{\pm}$ приведены в табл. 2. На зависимости $\lg D_{\pm} - 1/T$, как и на зависимости $\lg \chi - 1/T$, линейный участок фиксируется в диапазоне температур 60–80°C, где система I находится в виде расплава, при этом рассчитанное значение энергии активации диффузии BMImBr составляет 22.5 кДж/моль. Переход трехкомпонентной системы в твердое состояние, как показано в (табл. 2), приводит к снижению величины $D_{\pm}$ более чем на порядок.

Проведена оценка коэффициентов электропроводности $f = \lambda/\lambda_0$ [20] для изучаемых электролитных систем, значения которых приведены в табл. 2. Величина f возрастает при снижении концентрации BMImBr и повышении температуры композита, т.е. BMImBr в присутствии PEG₁₅₀₀ ведет себя, как сильный электролит.

Поляризационные измерения, проведенные нами ранее на платиновом электроде в бинарных системах BMImBr-H₂O [11], показали, что электрохимический отклик воды расположен внутри электрохимического окна BMImBr (~1.9 В), а его величина пропорциональна содержанию воды в расплаве соли вплоть до 48 мол. %. Полиэтиленгликоль в условиях данного эксперимента не обладает собственной ионной проводимостью, поэтому циклические вольтамперограммы получены только для исследуемых композитов и приведены на рис. 5 в сравнении с системой BMImBr-H₂O. Как видно из рис. 5, электрохимическое окно BMImBr в составе композита практически не изменилось, а электрохимический отклик воды, несмотря на ее высокое содержание, отсутствует.

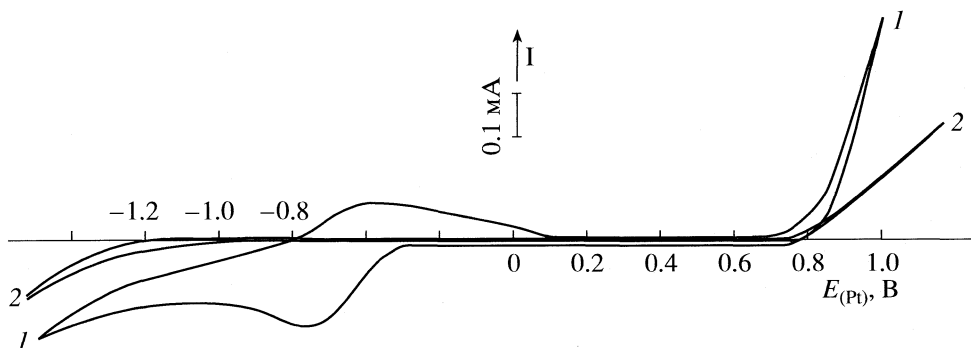


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы Pt-электрода в электролитных системах: 1 – BMImBr (2.6 мас. % H₂O); 2 – BMImBr-PEG₁₅₀₀-H₂O (система I-3). Температура 70°C, скорость развертки потенциала 5 мВ/с, площадь электрода 1.2 см².

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что жидкофазная трехкомпонентная система $\text{BMImBr-PEG}_{1500}\text{-H}_2\text{O}$ проявляет поведение, типичное для растворов электролитов. В композитном материале PEG_{1500} адсорбирует на себя и прочно удерживает воду, внесенную в систему с ионной жидкостью. Данное предположение согласуется с результатами ТГ-анализа (смотри выше) и литературными данными о координации воды. Известно, что если в галоидных солях BMIm^+ вода связана водородными связями с двумя галоидными ионами [20], то ее взаимодействие с полимером возможно через кислород и водород этиленоксидных групп с образованием устойчивых пяти- и шестичленных циклов [21]. Поэтому, вода в полимерной матрице композита, как и чистого полимера, не проявляет себя в пределах данного электрохимического окна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wasserheid P., Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. 364 p.
2. Watanabe M., Yamada S.-I., Ogata N. // *Electrochim. Acta*. 1995. V. 40. № 13. P. 2285.
3. Watanabe M., Mizumira T. // *Solid State Ionics*. 1996. V. 86–88. P. 353.
4. Fuller J., Brea A.M., Carlin R.T. // *J. Electroanal. Chem.* 1998. V. 459. P. 29.
5. Noda A., Watanabe M. // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. № 8–9. P. 1265.
6. Ohno H. // *Ibid*. 2001. V. 46. № 8–9. P. 1407.
7. Tsuda T., Nohira T., Nakamoto Y. et al. // *Solid State Ionics*. 1996. V. 149. P. 295.
8. Выгородский Я.С., Мельник О.А., Шаплов А.С. и др. // *Высокомолекуляр. соединения*. 2007. Т. 49. № 7. С. 413.
9. Ван Кревелен Д.В. *Свойства и химическое строение полимеров*. М.: Химия, 1976. 414 с.
10. Раменская Л.М., Гришина Е.П., Пименова А.М., Груздев М.С. // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 81. № 7. С. 1246.
11. Гришина Е.П., Раменская Л.М., Пименова А.М., Краева О.В. // *Электрохимия*. В печати.
12. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, 1976. 541 с.
13. Лопатин Б.А. *Теоретические основы электрохимических методов*. М.: Высш. школа, 1975. 295 с.
14. Мерижковский С.М. *Полимер-олигомерные композиты*. Новое в жизни, науке, технике. Сер. химия. М.: Знание, 1989. № 7. 32 с.
15. Di Noto V., Lavina S., Longo D., Vidali M. // *Electrochim. Acta*. 1998. V. 43. № 10–11. P. 1225.
16. Lewandowski A., Swiderska A. // *Solid State Ionics*. 2003. V. 161. P. 243.
17. Делимарский Ю.К. *Электрохимия ионных расплавов*. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
18. Антропов Л.И. *Теоретическая электрохимия*. М.: Высш. школа, 1975. 568 с.
19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М.: Химия, 2001. 624 с.
20. Hanke C.G., Lynden-Bell R.M. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 10873.
21. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. 555 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ EuPO_4 В ОБЛАСТИ 0–1600 К

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

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

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

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

E-mail: TAC@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 05.05.2008 г.

Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость EuPO_4 в области 9.81–298.48 К. На основе обобщения экспериментальных и литературных данных получена температурная зависимость теплоемкости ортофосфата европия в области 0–1600 К. Исходя из этой зависимости рассчитаны величины термодинамических функций: энтропии, изменения энтальпии, приведенной энергии Гиббса. Из данных по теплоемкости ортофосфата европия и диамагнитного ортофосфата лантана оценена величина некооперативного магнитного перехода (аномалии Шоттки).

Фосфат европия принадлежит к группе соединений $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{La–Dy}$) со структурой монацита (CePO_4). Фосфаты этой группы соединений практически не растворимы в воде, обладают высокой химической и термической устойчивостью ($T_m > 2250$ К). Эти свойства делают их перспективными для создания материалов, интересных для различных технических приложений.

Исследования термодинамических функций ортофосфата европия были выполнены ранее в области высоких температур [1, 2]. В этих работах измерено изменение энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$ методом дроп-калориметрии в интервалах 377.3–1604.4 и 450–1570 К соответственно (рис. 1). Исходя из данных масс-спектрометрических исследований [3] рассчитаны энтропия $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 115.1 \pm 5.9 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ и энтальпия образования EuPO_4 $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К}) = -1778 \pm 24 \text{ кДж моль}^{-1}$. Энтальпия образования этого соединения из элементов была определена методом растворения в расплаве $3\text{Na}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{MoO}_3$ [4]. Полученная величина $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К}) = -1870.6 \pm 2.6 \text{ кДж моль}^{-1}$ на $\sim 100 \text{ кДж моль}^{-1}$ отличается от ранее установленной в [3]. В работе [5] величины энтропии $S^\circ(298.15 \text{ К})$, энтропии образования $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ К})$ и энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ К})$ ортофосфата европия ($117.21 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, $-411.78 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, $-1741.6 \text{ кДж моль}^{-1}$ соответственно) получены расчетным путем. Сведения об измерении термодинамических свойств EuPO_4 в области низких температур в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению теплоемкости ортофосфата европия методом адиабатической калориметрии

и определению температурных зависимостей термодинамических функций: теплоемкости, энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль

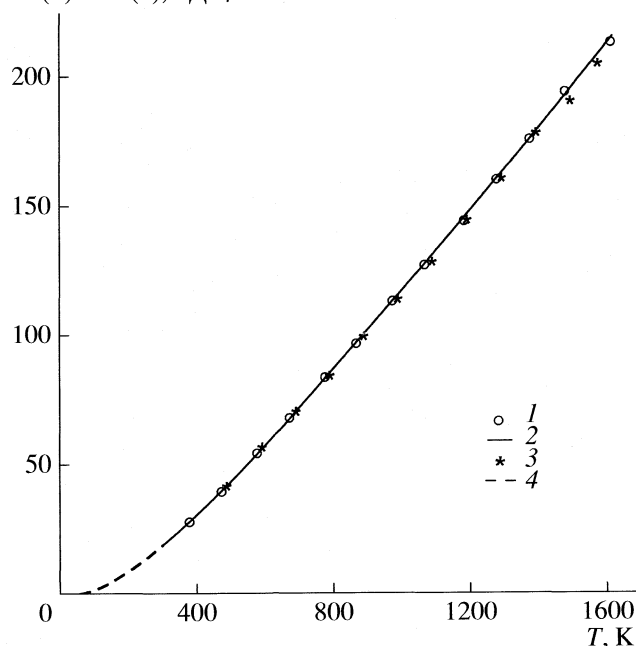


Рис. 1. Изменение энтальпии EuPO_4 по литературным данным: 1 и 2 – экспериментальные и сплавленные значения работы [1]; 3 – экспериментальные точки [2]; 4 – зависимость, полученная нами для области низких температур.

Таблица 1. Параметры ячейки ортофосфата европия

$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	Источник
6.647(6)	6.867(6)	6.337(4)	103.66(6)	281.1(1)	Данная работа
6.67	6.83	6.31	103.45	279.6	[1]
6.6226	6.8188	6.3391	103.969	277.8	[2]
6.639	6.823	6.318	104.00	277.7	[7]
6.6631	6.8189	6.3491	103.961	279.9	[8]
6.666	6.8684	6.3486	103.91	282.2	[9]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ортофосфата европия

Образец EuPO_4 получали методом осаждения из раствора по аналогии с методикой, ранее использованной нами для синтеза ортофосфата лютеция [6]. Оксид европия (“ч. д. а.”; 99.9 мол. %) растворяли в концентрированной азотной кислоте при незначительном ($\approx 50^\circ\text{C}$) нагревании. К полученному раствору нитрата европия по каплям добавляли раствор аммиака до достижения нейтральной среды (рН 7–8). Образующийся $\text{Eu}(\text{OH})_3$ отмывали от нитрат-ионов дистиллированной водой. Отмывали и разделяли твердую и жидкую фазы многократной декантацией и центрифугированием. Затем при интенсивном перемешивании к осадку добавляли рассчитанное количество фосфорной кислоты и выдерживали реакционную смесь в течение 12 ч. Полученный таким образом осадок фосфата вновь многократно промывали водой путем декантации. Операцию завершали при достижении рН раствора, равного 7. Полученный $\text{EuPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сначала высушивали при 60°C , а затем прокаливали при 500 и 900°C . В процессе термической обработки протекала кристаллизация EuPO_4 со структурой монацита. Отсутствие примесей в образце контролировали по дифрактограммам, полученным с помощью дифрактометра HUBER ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.5406$, германиевый монохроматор, геометрия на прохождение), на которых присутствовали только рефлексы, отвечающие моноклинному ортофосфату европия. Параметры кристаллической решетки синтезированного EuPO_4 хорошо согласовались с литературными данными [1, 2, 7–9] (табл. 1).

Измерение теплоемкости

Теплоемкость EuPO_4 измеряли с помощью калориметрической низкотемпературной адиабатической установки БКТ-3, сконструированной и изготовленной в АОЗТ “Термис”. Измерения выполняли в автоматическом режиме с помощью системы, состоящей из компьютера и блока анало-

гового регулирования и сбора данных. Образец загружали в тонкостенный титановый цилиндрический контейнер с внутренним объемом 1 см^3 . Герметизацию контейнера выполняли в специальной камере в атмосфере гелия при давлении ≈ 30 кПа. Температуру калориметра измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Конструкция установки и методика измерений подробно описаны в [10].

Исследованный образец представлял собой белый порошок с размером зерен до 0.1 мм. Масса образца равнялась 1.50757 г. Молекулярная масса, рассчитанная с использованием атомных масс [11], составила 246. 9353 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по теплоемкости EuPO_4 в области 9.81–298.48 К представлены в табл. 2. Сглаживание выполнено с помощью уравнения (АДЕК) [6, 12]:

$$C_p^\circ(T) = a_0 T(C_v)^2 + n \left[\frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 a_j D_j(\Theta_j/T) + a_4 E(\Theta_E/T) + a_5 K(\Theta_L/T, \Theta_U/T) \right], \quad (1)$$

где n – число атомов в молекуле вещества ($n = 6$ для EuPO_4); D и E – дебаевская и эйнштейновская функции, K – К-функция Киффер [13]; $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_E, \Theta_L, \Theta_U$ – характеристические температуры; $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ – линейные коэффициенты. Первый член уравнения $a_0 T(C_v)^2$ соответствует вкладу работы расширения решетки. Величины параметров $a_0, \dots, a_5, \Theta_1, \dots, \Theta_U$ определены нелинейным методом наименьших квадратов. Значения их приведены табл. 3. Методика расчета подробно изложена в [14].

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости EuPO_4 ($\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$)

$T, \text{ К}$	C_p°	$T, \text{ К}$	C_p°	$T, \text{ К}$	C_p°	$T, \text{ К}$	C_p°
Серия 1		99.08	48.27	249.24	102.7	33.05	6.901
11.67	0.1115	102.36	50.17	253.18	103.6	34.60	7.567
12.29	0.2518	106.45	52.42	257.11	104.5	36.17	8.401
12.96	0.3741	110.54	54.64	261.02	105.4	37.73	9.310
13.67	0.4397	114.65	56.69	264.92	106.2	39.30	10.20
14.40	0.5171	118.75	58.79	268.80	107.1	40.88	11.06
15.14	0.6064	122.86	60.78	272.61	107.9	42.48	11.92
15.88	0.7359	126.98	62.74	276.41	108.6	44.07	12.82
16.67	0.8971	131.10	64.66	280.24	109.4	45.71	13.83
17.43	1.063	135.22	66.49	283.99	110.1	47.32	14.82
18.21	1.238	139.35	68.27	287.71	111.0	48.93	15.82
18.98	1.437	143.48	70.04	291.15	111.6	50.55	16.86
19.76	1.648	147.61	71.74	294.83	112.3	52.17	17.88
21.02	2.019	151.74	73.40	298.48	113.1	53.80	18.95
22.45	2.455	155.87	75.02	Серия 3		55.42	20.01
23.91	2.951	160.00	76.58	9.81	0.0120	57.06	21.06
25.38	3.474	164.14	78.19	10.30	0.1814	58.69	22.13
26.86	4.059	171.45	80.59	10.93	0.1867	60.33	23.25
28.36	4.689	175.32	81.83	11.64	0.2361	61.97	24.39
29.88	5.371	178.60	83.00	12.34	0.3013	63.61	25.51
31.41	6.142	181.88	84.07	13.04	0.3549	65.26	26.61
32.96	6.928	185.16	85.12	13.76	0.4305	66.90	27.75
34.52	7.624	188.43	86.19	14.49	0.5257	68.56	28.85
36.08	8.539	191.70	87.20	15.23	0.6395	70.21	29.92
37.65	9.510	194.97	88.23	15.97	0.7876	72.09	31.15
39.24	10.30	198.24	89.21	16.72	0.9221	74.15	32.52
40.82	11.05	201.50	90.17	17.49	1.043	76.21	33.96
Серия 2		205.17	91.25	18.26	1.166	78.28	35.47
78.90	35.66	209.23	92.37	19.04	1.314	80.34	36.85
81.88	38.04	213.29	93.54	19.83	1.492	82.41	38.07
84.33	39.37	217.33	94.67	21.11	1.847	84.48	39.16
86.79	41.10	221.37	95.84	22.55	2.273	86.55	40.58
89.24	42.86	225.40	96.90	24.01	2.776	Серия 4	
91.69	44.23	229.32	97.81	25.48	3.335	110.97	54.79
92.93	44.82	233.33	98.82	26.96	3.938	114.26	56.57
94.15	45.65	237.33	99.82	28.46	4.617		
96.62	47.07	241.31	100.8	29.98	5.333		
97.06	47.16	245.28	101.8	31.51	6.085		

Уравнение (1) было использовано для расчета теплоемкости, энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса ортофосфата европия (табл. 4). При 298.15 К эти термодинамические функции имеют следующие значения (δ – случайная ошибка, δ_1 – ошибка с учетом измерения стандартного вещества):

Функция	Величина	δ	δ_1
$C_p^\circ(298.15 \text{ К}), \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	113.05	± 0.09	± 0.2
$S^\circ(298.15 \text{ К}), \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	117.06	± 0.15	± 0.2
$H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0), \text{ кДж моль}^{-1}$	19.097	± 0.013	± 0.04
$\Phi^\circ(298.15 \text{ К}), \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	53.01	± 0.15	± 0.15

Случайные ошибки определения теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии, в частности, приведенные выше погрешности $C_p^\circ(298.15 \text{ К})$, $S^\circ(298.15 \text{ К})$, $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0)$ и $\Phi^\circ(298.15 \text{ К})$ оценены с помощью методики, описанной в [15]. Следует отметить, что полученное нами значение $S^\circ(298.15 \text{ К})$ весьма близко к рассчитанному в [5]: $117.21 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$.

Для получения температурных зависимостей термодинамических функций было выполнено

Таблица 3. Параметры уравнений (1)–(3); Θ_i в К, a_0 в $\text{Дж}^{-1} \text{ моль}$

Параметр	(1)	(2), (3)
$a_0 \times 10^7$	16.764	6.1685
a_1	0.83333	0.83333
a_2	0.83333	0.83333
a_3	0.83333	0.83333
a_4	0.083333	0.16667
a_5	0.083333	–
Θ_1	387	358
Θ_2	690	582
Θ_3	1652	1534
Θ_E	275	309
Θ_L	85	–
Θ_U	172	–

согласование низко- и высокотемпературных ветвей теплоемкости EuPO_4 . Для этого использовали методику, в которой согласуются не величины теплоемкости, а ветви функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$

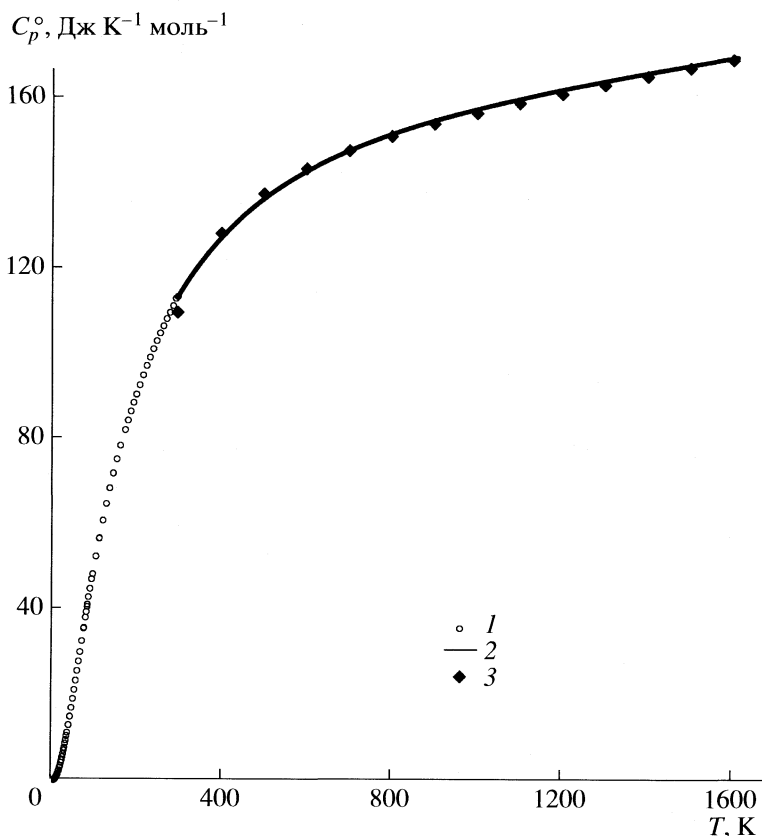


Рис. 2. Теплоемкость EuPO_4 в области 0–1600 К: 1 – данная работа; 2 – зависимость $C_p^\circ(T)$, выраженная уравнением (3); 3 – значения теплоемкости EuPO_4 по данным [1].

Таблица 4. Теплоемкость и термодинамические функции EuPO_4 в области низких температур (H – в Дж/моль, остальные величины в Дж/(моль К))

T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$
1	0.00007	0.00002	0.000017	0.000003
2	0.00053	0.00019	0.000316	0.00003
4	0.00425	0.00145	0.004504	0.00032
6	0.01450	0.00486	0.02220	0.00116
8	0.03783	0.01182	0.07209	0.00281
10	0.09309	0.02547	0.1973	0.00574
12	0.2105	0.05181	0.4911	0.01089
14	0.4180	0.09870	1.107	0.01964
16	0.7297	0.1738	2.241	0.03372
18	1.149	0.2830	4.107	0.0548
20	1.669	0.4302	6.913	0.0845
25	3.331	0.9725	19.23	0.2034
30	5.402	1.757	40.92	0.3934
35	7.804	2.767	73.81	0.6576
40	10.49	3.981	119.4	0.9949
45	13.42	5.384	179.2	1.403
50	16.56	6.959	254.0	1.878
60	23.18	10.56	452.4	3.017
70	29.94	14.64	718.0	4.381
80	36.54	19.07	1050	5.937
90	42.85	23.74	1447	7.654
100	48.78	28.57	1906	9.503
110	54.31	33.48	2422	11.46
120	59.45	38.43	2991	13.50
130	64.21	43.38	3610	15.61
140	68.64	48.30	4274	17.77
150	72.75	53.18	4982	19.97
160	76.60	58.00	5729	22.19
170	80.20	62.75	6513	24.44
180	83.57	67.43	7332	26.70
190	86.75	72.03	8183	28.96
200	89.77	76.56	9066	31.23
210	92.63	81.01	9978	33.49
220	95.34	85.38	10920	35.75
230	97.94	89.68	11880	38.00
240	100.4	93.90	12880	40.25
250	102.8	98.05	13890	42.48
260	105.1	102.1	14930	44.69
270	107.3	106.1	15990	46.89
280	109.4	110.1	17080	49.08
290	111.4	114.0	18180	51.25
300	113.2	117.4	19190	53.19

Примечание. Курсивом выделены значения, полученные экстраполяцией.

Таблица 5. Сглаженные значения термодинамических функций EuPO_4 в области высоких температур (H° – в Дж/моль, остальные величины – в Дж/(моль К))

T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$
300	113.4	117.8	19310	53.41
320	116.6	125.2	21610	57.66
340	119.5	132.3	23970	61.84
360	122.2	139.2	26380	65.95
380	124.6	145.9	28850	69.99
400	126.9	152.4	31370	73.95
420	129.0	158.6	33920	77.83
440	130.9	164.7	36520	81.64
460	132.7	170.5	39160	85.38
480	134.4	176.2	41830	89.04
500	135.9	181.7	44540	92.64
600	142.4	207.1	58470	109.7
700	147.2	229.4	72950	125.2
800	151.0	249.3	87860	139.5
900	154.1	267.3	103100	152.7
1000	156.8	283.7	118700	165.0
1100	159.2	298.7	134500	176.5
1200	161.4	312.7	150500	187.3
1300	163.4	325.7	166700	197.4
1400	165.3	337.8	183200	207.0
1500	167.1	349.3	199800	216.1
1600	168.8	360.1	216600	224.8

Примечание. Курсивом выделены значения, полученные интерполяцией.

[16]. В процессе решения этой задачи отдано предпочтение данным работы [1] по сравнению с [2]. Согласование проведено на участках: 272–323 и 377.3–1604.4 К, где были соответственно использованы значения $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, рассчитанные с помощью уравнения (1), и экспериментальные точки [1]. В качестве аппроксимирующей функции выбрано уравнение ADE [16] в его интегральной форме:

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = a_0 \int_0^T T C_V^2 dT +$$

$$+ n \left[\frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 a_j \int_0^T D(\Theta_j/T) dT + a_4 \int_0^T E(\Theta_E/T) dT \right], \quad (2)$$

где $C_V = n \left[\frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 a_j D_j(\Theta_j/T) + a_4 E(\Theta_E/T) \right]$. Параметры уравнения (2) определяли нелинейным

МНК (табл. 3). Зависимость $C_p^\circ(T)$ в области согласования была найдена дифференцированием функции (2):

$$C_p^\circ(T) = a_0 T (C_v)^\alpha + n \left[\frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 a_j D_j (\Theta_j/T) + a_4 E (\Theta_E/T) \right]. \quad (3)$$

С помощью уравнений (2), (3) рассчитали теплоемкости, энтропии, изменения энтальпии и значения приведенной энергии Гиббса EuPO_4 в интервале 300–1600 К (табл. 5, рис. 2).

На основании определенной нами величины $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 117.1 \pm 0.2 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ рассчитали значения стандартных энтропии и энергии Гиббса образования EuPO_4 из элементов: $\Delta_f S^\circ = -411.92 \pm 0.79 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ К}) = -1747.8 \pm 2.8 \text{ кДж моль}^{-1}$. В расчетах мы использовали величину $\Delta_f H^\circ(\text{EuPO}_4, 298.15 \text{ К}) = -1870.6 \pm 2.6 \text{ кДж моль}^{-1}$ [4]. Стандартные энтропии Eu , P , O_2 были взяты из справочника [17]: 77.82 ± 0.84 ; 41.086 ± 0.083 и $205.036 \pm 0.033 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ соответственно.

Характерная особенность соединений лантаноидов – наличие в теплоемкости этих соединений аномального вклада, связанного с расщеплением штарковских электронных уровней под действием электрического поля кристалла (некооперативный магнитный переход). Для определения аномалии Шоттки ортофосфата европия можно вычесть вклад кристаллической решетки из изобарной теплоемкости: $C_{\text{an}} = C_p(\text{EuPO}_4) - C_p(\text{LaPO}_4)$. Теплоемкость кристаллической решетки можно оценить в первом приближении как теплоемкость ближайшего к Eu диамагнитного лантаноида (в данном случае лантана). Сравнение низкотемпературных теплоемкостей EuPO_4 и LaPO_4 [5] показало, что ортофосфат европия имеет аномалию

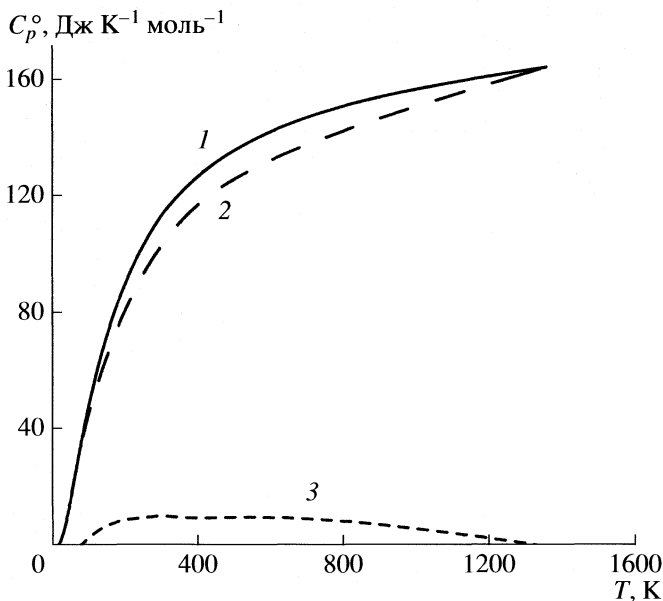


Рис. 3. Аномалия Шоттки EuPO_4 : 1 – теплоемкость EuPO_4 ; 2 – теплоемкость LaPO_4 [5]; 3 – теплоемкость, соответствующая вкладу Шоттки $C_{\text{an}}(T)$.

в области 70–1357 К (табл. 6, рис. 3). Можно отметить, что ее вид в интервале 0–300 К соответствует аналогичным аномалиям, описанным ранее для других соединений трехвалентного европия [18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цагарейшвили Д.Ш., Гвеселиани Г.Г., Орловский В.П., Беляевская Т.В. // Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 3. С. 491.
2. Popa K., Konings R.J.M. // Thermochim. Acta 2006. V. 445. P. 49.
3. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Орловский В.П. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 6. С. 1413.

Таблица 6. Оценка величины аномальной теплоемкости Шоттки EuPO_4 в области 70–1300 К ($\text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$)

T, К	$C_{\text{an}}(T)$	T, К	$C_{\text{an}}(T)$	T, К	$C_{\text{an}}(T)$	T, К	$C_{\text{an}}(T)$
70	0.00	180	8.45	290	10.37	800	8.58
80	0.86	190	8.74	300	10.50	850	8.03
90	1.89	200	8.99	350	9.97	900	7.41
100	2.96	210	9.19	400	9.75	950	6.74
110	4.00	220	9.37	450	9.82	1000	6.02
120	4.97	230	9.53	500	9.93	1050	5.26
130	5.81	240	9.68	550	9.97	1100	4.47
140	6.54	250	9.89	600	9.91	1150	3.65
150	7.16	260	9.96	650	9.72	1200	2.80
160	7.67	270	10.09	700	9.44	1250	1.93
170	8.10	280	10.23	750	9.05	1300	1.04

4. *Helean K.B. and Navrotsky A.* // J. Therm. Anal. Cal. 2002. V. 69. P. 751.
5. *Thiriet C., Konings R.J.M., Javorsky P. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. P. 131.
6. *Gavrichev K.S., Smirnova N.N., Gurevich V.M. et al.* // Thermochim. Acta. 2006. V. 448. P. 63.
7. *Mullica D.F., Grossie L.A., Boather L.A.* // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 109. P. 105.
8. *Ni Y.-H., Hughes J.M., Mariano A.M.* // Am. Mineral. 1995. V. 80. P. 21.
9. *Ushakov S.V., Helean K.B., Navrotsky A., Boather L.A.* // J. Mater. Res. 2001. V. 16. P. 2623.
10. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
11. <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>.
12. *Гуревич В.М., Кусков О.Л., Гавричев К.С., Тюрин А.В.* // Геохимия. 2007. № 2. С. 97.
13. *Kieffer S.W.* // Rev. Geophys. and Space Phys. 1979. V. 17. № 1. P. 35.
14. *Гуревич В.М., Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Ходаковский И.Л.* // Геохимия. 1999. № 4. С. 423.
15. *Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др.* // Там же. 2001. № 7. С. 744.
16. *Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В. Е. и др.* // Там же. 2004. № 10. С. 1096.
17. Термические константы веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М., 1965–1982. <http://www.chem.msu.ru>.
18. *Sommers J.A., Westrum E.F.* // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. № 1. P. 1.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
КРИСТАЛЛ–ПАР И РАВНОВЕСИЙ В ГЕЛИЕВЫХ СИСТЕМАХ

© 2009 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

E-mail: shablov@gstu.gomel.by

Поступила в редакцию 16.05.2008 г.

Предложена геометрическая интерпретация фазовых равновесий. С ее помощью установлен ряд закономерностей равновесия “кристалл–пар”, дано аналитическое описание перехода гелиевых систем в сверхтекучее состояние, а также выявлены общие свойства низкотемпературного состояния вещества.

Еще в первой половине прошлого века в арсенале химической термодинамики появились геометрические и топологические методы [1, 2]. Эти методы традиционно востребованы в фазовом анализе многокомпонентных систем (см., например, [3, 4]), но в то же время почти не применялись при рассмотрении фазовых равновесий (ФР) систем постоянного состава. В частности, теоретические исследования фазовых состояний вещества при низких температурах ($T < 100$ К) проводят преимущественно методами квантовой статистики (см. обзор [5]). Между тем, квантостатистическое рассмотрение основывается на детализации микроскопических свойств изучаемой системы, тогда как во многих случаях низкотемпературные состояния разных систем целесообразно рассматривать с общей термодинамической точки зрения [6]. При этом наиболее плодотворным представляется совместное применение термодинамических и дифференциально-геометрических приемов. Эффективность такого подхода в изучении низкотемпературных ФР наглядно продемонстрировали исследования по термодинамике сверхпроводимости [7–10]. В настоящей работе с помощью геометрических методов [11, 12] выполнен термодинамический анализ ФР “кристалл–пар” и неизотермических превращений гелиевых систем.

Отправной точкой наших рассуждений является следующая геометрическая формализация. Считая, что изменение фазового состояния вещества определяется варьированием температуры T и (или) давления p , в качестве модели множества возможных фазовых состояний будем использовать поверхность термодинамического потенциала $\Phi(T, p)$. Тогда линия ФР (λ -линия) будет представлять собой кривую пересечения поверхно-

стей $\Phi'(T, p)$ и $\Phi''(T, p)$ термодинамических потенциалов граничащих фаз, а проекция λ -линии на (T, p) -плоскость, далее называемая $\bar{\lambda}$ -линией, окажется линией фазовой диаграммы.

Полная (гауссова) кривизна $K^{(\Phi)}$ поверхности термодинамического потенциала выражается равенством

$$K^{(\Phi)} = \frac{D^{(\Phi)}}{(1 + S^2 + V^2)^2}, \quad (1)$$

где

$$D^{(\Phi)} = \begin{vmatrix} \frac{C_p}{T} & \alpha \\ \alpha & \beta \end{vmatrix} \geq 0,$$

$C_p = T(\partial S/\partial T)_p$, $\alpha = (\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$, $\beta = -(\partial V/\partial p)_T$, S – энтропия, V – объем моля фазы вещества. Для упрощения записи все задействованные в (1) величины подразумеваются безразмерными и нормированными по их значениям в какой-либо реперной (например, тройной) точке фазовой диаграммы. Очевидно, что

$$K^{(\Phi)}|_{D^{(\Phi)}=0} = 0, \quad K^{(\Phi)}|_{D^{(\Phi)}>0} > 0. \quad (2)$$

Равенство $D^{(\Phi)} = 0$ имеет место в двух случаях: а) когда

$$\alpha = 0, \quad \frac{C_p}{T}\beta = 0; \quad (3)$$

б) когда выполняется соотношение

$$\frac{C_p\beta}{T\alpha^2} = 1, \quad (4)$$

эквивалентное одновременному выполнению равенств

$$C_V = 0, \quad \beta_S = 0, \quad (5)$$

где $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$, $\beta_S = -(\partial V/\partial p)_S$. Однако оба названных случая соответствуют одному и тому же состоянию, реализующемуся при $T = 0$: ниже будет показано [см. (11) и (18)], что равенства (3) и (5) достигаются в точке абсолютного нуля. Поэтому вместо (2) можно записать

$$K^{(\Phi)}|_{T=0} = 0, \quad K^{(\Phi)}|_{T>0} > 0. \quad (6)$$

Из (6) вытекает, что $K^{(\Phi)}|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$. С учетом (4) это позволяет получить соотношение

$$\frac{C_p \beta}{T \alpha^2} \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 1, \quad (7)$$

уточняющее известное эмпирическое правило Грюнайзена

$$\frac{C_V \beta}{\alpha V} \Big|_{T \rightarrow 0} \approx \text{const.}$$

Еще более важным следствием выражений (6) является то, что при $T > 0$ состояния вещества изображаются на поверхности термодинамического потенциала эллиптическими точками. Последнее означает, что поверхность $\Phi(T, p)$ целиком располагается по одну сторону от любой своей касательной плоскости (см. [11]). По этой причине $\bar{\lambda}$ -линия не может пересекаться своими касательными, т.е. не может иметь точек перегиба.

Обозначим $\Delta S = S'_\lambda - S''_\lambda$, $\Delta V = V'_\lambda - V''_\lambda$; здесь и далее одним и двумя штрихами различаем характеристики граничащих фаз, а нижний индекс λ относит соответствующие величины к точке ФР. Так как наклон касательных плоскостей поверхности $\Phi(T, p)$ определяют энтропия $S = -(\partial \Phi/\partial T)_p$ и объем $V = (\partial \Phi/\partial p)_T$, эллиптичность точек этой поверхности обуславливает отсутствие экстремумов и точек перегиба у функций $\Delta S(T_\lambda)$ и $\Delta V(T_\lambda)$. Последнее, в свою очередь, обеспечивает существование такого значения $T_\lambda = T_\lambda^0$, что $\lim_{T_\lambda \rightarrow T_\lambda^0} \Delta S = 0$ ли-

бо $\lim_{T_\lambda \rightarrow T_\lambda^0} \Delta V = 0$. Для ФР “кристалл–пар” (“К–П”)

точки $\bar{\lambda}$ -линии, соответствующие значениям $\Delta S = 0$ и $\Delta V = 0$ ($\lambda^{(0)}$ -точки), являются точками прекращения этого ФР. В самом деле, достигнув нуля, $\Delta S(T_\lambda)$ и $\Delta V(T_\lambda)$ не могут приобрести на отрезке кривой $T_\lambda(p_\lambda)$ за $\lambda^{(0)}$ -точкой противоположный знак или остаться равными нулю: такой отрезок $\bar{\lambda}$ -линии не имеет физико-химического смысла. Наряду с этим, на том же участке $\bar{\lambda}$ -линии ΔS

{или ΔV } не может сохранить знак: это означало бы, что в $\lambda^{(0)}$ -точке зависимость $\Delta S(T_\lambda)$ {или $\Delta V(T_\lambda)$ } имеет минимум.

При ФР “К–П” во всей области существования твердой фазы $V < V''$, поэтому линия возгонки заканчивается в тройной точке, не достигая изохорной точки прекращения. Так как кривая двухфазного равновесия, экстраполированная за тройную точку, располагается в области устойчивости фазы, не входящей в это равновесие [13], изохорная точка прекращения ФР “К–П” находится в области однофазного состояния жидкости. Оценка положения этой точки представляет интерес при исследовании веществ, легко поддающихся аморфизации (адамantan, *d*-камфора, перфторциклогексан и т.п. [14]). Еще большее практическое значение имеет изоэнтروпийная точка линии ФР “К–П”, являющаяся ее началом. Обсудим положение этой точки подробнее.

На каждой из поверхностей внутренней энергии U , энергии Гиббса Φ , энтальпии H и термодинамического потенциала Φ можно указать хотя бы одну 0-точку – точку, изображающую состояние вещества при $T = 0$; 0-точки поверхностей $\Phi(T, V)$ и $\Phi(T, p)$ лежат в плоскости $T = 0$, которая, однако, не может быть касательной плоскостью этих поверхностей: противное означало бы, что при $T = 0$ вещество не имеет определенного объема. Следовательно,

$$\left| \lim_{T \rightarrow 0} S \right| < \infty.$$

Тогда равенства $\Phi = U - TS$, $\Phi = H - TS$ дают: при $T \rightarrow 0$

$$\Phi \rightarrow U, \quad \Phi \rightarrow H. \quad (8)$$

Поскольку при $T \geq 0$

$$C_p \geq C_V \geq 0, \quad (9)$$

сечения поверхностей $\Phi(T, V)$, $U(T, V)$, $\Phi(T, p)$ и $H(T, p)$ плоскостями, параллельными оси T , имеют одно и то же направление выпуклости. На этом основании вместо (8) можно записать: при $T \rightarrow 0$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,$$

или, что равносильно, при $T \rightarrow 0$

$$-S \rightarrow C_V, \quad -S \rightarrow C_p. \quad (10)$$

С учетом (9) из выражений (10) следует равенство

$$-\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0,$$

которое можно привести к виду

$$S|_{T=0} = C_V|_{T_0} = C_p|_{T=0} = 0. \quad (11)$$

Из (11) следует, что изоэнтропийная точка ФР “К–П” располагается на оси давлений (T, p) -плос-

кости, т.е. имеет координаты $(0, p_s)$. Обычно подразумевается, что начало кривой возгонки совпадает с началом координат этой плоскости, т.е. $p_s = 0$. Между тем, согласно основному уравнению термодинамики

$$T\Delta S = \Delta U + p\Delta V,$$

при $T = 0$ равновесие “К–П” должно удовлетворять равенству

$$\Delta U + p_s \Delta V = 0,$$

где $\Delta U = U'_\lambda - U''_\lambda$. Если $p_s = 0$, то изоэнтروпийная точка ФР “К–П” оказывается общей точкой поверхностей внутренней энергии граничащих фаз: $\Delta U = 0$. Однако поверхности внутренней энергии фаз, различающихся агрегатным состоянием, не могут иметь общих точек. Следовательно, $p_s \neq 0$. Поскольку вариант $p_s < 0$ лишен физико-химического смысла, заключаем:

$$p_s > 0, \quad (12)$$

т.е. начало кривой возгонки располагается на оси давлений выше начала координат (T, p) -плоскости фазовой диаграммы вещества.

На фазовых диаграммах изотопов ^3He и ^4He кривая возгонки отсутствует. Твердый гелий может перейти только в жидкое состояние, причем у ^3He при $p = 2.89$ МПа, $T = 0.318$ К, а у ^4He при $p = 2.495$ МПа, $T = 0.775$ К тепловой эффект плавления изменяет знак, так что кривая $p_\lambda(T_\lambda)$ равновесия “кристалл–жидкость” имеет экстремум:

$$\left. \frac{dp_\lambda}{dT_\lambda} \right|_{T_\lambda = T_\lambda^0} = 0, \quad \left. \frac{d^2 p_\lambda}{dT_\lambda^2} \right|_{T_\lambda = T_\lambda^0} = \frac{\Delta C_p}{T_\lambda^0 \Delta V},$$

где $\Delta C_p = (C_p')_\lambda - (C_p'')_\lambda$.

Отсутствие у $\bar{\lambda}$ -линии точек перегиба (см. обсуждение выражений (6)) приводит к тому, что $\bar{\lambda}$ -линия любого ФР может иметь не более одного экстремума. С другой стороны, поскольку в силу (11) $\Delta S|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$, из уравнения Клапейрона–Клаузиуса вытекает, что

$$\left. \frac{dp_\lambda}{dT_\lambda} \right|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (13)$$

т.е. при $T = 0$ касательная $\bar{\lambda}$ -линии параллельна оси T . Указанная особенность не просто уточняет форму $\bar{\lambda}$ -линий низкотемпературных ФР, а предопределяет топологию фазовых диаграмм в целом. В самом деле, ввиду (13) линия $p_\lambda(T_\lambda)$, ограничивающая область существования некоторой фазы и примыкающая к оси давлений, может иметь при $T_\lambda = T_\lambda^0$ экстремум лишь в том случае, если

при $T < T_\lambda^0$ на этой линии имеется тройная точка: противное означало бы, что $\bar{\lambda}$ -линия имеет точку перегиба. Таким образом, если линия $p_\lambda(T_\lambda)$, ограничивающая область существования фазы, имеет экстремум, то при температуре ниже точки экстремума на этой линии находится тройная точка.

Сделанные выше выводы верны, если на фазовых поверхностях существует хотя бы одна 0-точка. Допустим теперь, что на этих поверхностях имеется более одной 0-точки, и назовем геометрическое место таких точек 0-линией. Из (11) следует, что 0-линии фазовых поверхностей $U(S, V)$ и $H(S, p)$ находятся в плоскости $S = 0$ и одновременно принадлежат цилиндрическим поверхностям с образующими, параллельными оси S . Аналогично, 0-линии фазовых поверхностей $\phi(T, V)$ и $\phi(T, p)$, находясь в плоскости $T = 0$, одновременно принадлежат цилиндрическим поверхностям с образующими, параллельными оси T . Сказанное означает, что у всех четырех названных фазовых поверхностей при $T = 0$ полная кривизна обращается в ноль:

$$\begin{aligned} K^{(U)}|_{T=0} &= K^{(H)}|_{T=0} = K^{(\phi)}|_{T=0} = \\ &= K^{(\phi)}|_{T=0} = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Однако равенство (14) равносильно одновременному выполнению при $T = 0$ равенств

$$\begin{aligned} \frac{T}{C_V} \beta^{-1} &= 0, \quad \frac{C_V}{T} \beta^{-1} = 0, \quad \frac{T}{C_p} \beta = 0, \\ \frac{C_p}{T} \beta &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Равенства (11) и (15) образуют заведомо несовместную систему. Полученное противоречие позволяет заключить: на каждой из фазовых поверхностей существует единственная 0-точка, так что

$$\begin{aligned} U'|_{T=0} &= \phi'|_{T=0} = \text{const}, \\ U''|_{T=0} &= \phi''|_{T=0} = \text{const}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} H'|_{T=0} &= H''|_{T=0} = \phi'|_{T=0} = \phi''|_{T=0} = \text{const}, \\ V'|_{T=0} &= \text{const}, \quad V''|_{T=0} = \text{const}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\left. \frac{C_p}{T} \right|_{T=0} = \left. \frac{C_V}{T} \right|_{T=0} = 0, \quad \alpha|_{T=0} = 0, \quad (18)$$

$$\beta|_{T=0} = \beta_S|_{T=0} = 0, \quad \Pi|_{T=0} = 0, \quad \chi|_{T=0} = 0,$$

где Π – пирозлектрический коэффициент, χ – поляризуемость.

Теперь условимся о классификации фазовых переходов (ФП). Будем относить к ФП N -го рода фазовое превращение, при котором непрерывны все частные производные термодинамического

потенциала до $(N-1)$ -го порядка включительно. Так как при нечетном порядке касания поверхности не пересекаются [11], в λ -точке поверхности $\varphi'(T, p)$ и $\varphi''(T, p)$ должны иметь касание четного порядка, т.е. должно существовать такое натуральное число n , что в точке ФП совпадают все частные производные термодинамических потенциалов обеих фаз до $2n$ -го порядка включительно. Таким образом, возможны только ФП нечетного рода:

$$N = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (19)$$

При $N \geq 5$ экспериментальная идентификация рода ФП затруднительна. В этом случае граничащие фазы различаются свойствами, соответствующими эффектам высших порядков, и на опыте в точке ФП можно обнаружить лишь экстремумы (обычно максимумы) зависимостей характеристик вещества от температуры и давления, причем эти экстремумы тем более размыты, чем больше N . По этой причине ФП пятого и более высокого рода относят к размытым переходам (см., например, [15]).

При ФР I-го рода взаимное расположение пары поверхностей $\varphi'(T, p)$ и $\varphi''(T, p)$ соответствует касанию нулевого порядка, поэтому кривая пересечения этих поверхностей – λ -линия – имеет те же свойства, что и любая иная их линия. В частности, λ -линия I-го рода образована эллиптическими точками. Допустим, что $\bar{\lambda}$ -линия некоторого ФР – прямая

$$\bar{T}(p) = T_0 + \gamma(p - p_0),$$

где $\gamma = \text{const}$, а (T_0, p_0) – координаты реперной точки $\bar{\lambda}$ -линии. Тогда соответствующая λ -линия такого ФР обладает нулевым кручением и располагается в плоскости, перпендикулярной (T, p) -плоскости. В этом случае функция $\varphi = \varphi(T, p)$ трансформируется в зависимость $\varphi = F(\bar{T}, (p))$, а семейство плоскостей, касающихся поверхности $\varphi(T, p)$ в ее λ -точках, вырождается в однопараметрическое. На λ -линии I-го рода такое вырождение невозможно ввиду эллиптичности точек этой линии. Поэтому $\bar{\lambda}$ -линия I рода не может быть прямой. Эта закономерность имеет важное практическое значение. В частности, именно ею обеспечивается выполнение соотношения (13).

Выражение (13) и его следствия не распространяются на ФР III рода. При таком ФР имеет место совпадение первых и вторых производных термодинамического потенциала, и равновесие фаз является безразличным, так что в каждой точке λ -линии III рода существует асимптотическое направление ФП, а собственное направление этой линии есть главное направление поверхности $\varphi(T, p)$ в данной точке. Сказанное означает,

что λ -линия III рода образована параболическими точками и притом является линией кривизны. А поскольку линии, состоящие из параболических точек, суть геодезические (12), λ -линия III рода – плоская кривая. Так как асимптотическое направление ФП перпендикулярно оси φ , плоскость λ -линии III рода параллельна этой оси. Следовательно, $\bar{\lambda}$ -линия III рода – прямая. Очевидно, что то же верно для ФР высшего рода ($N \geq 5$).

ФП II рода в строгом смысле своего определения неосуществим [см. (19)]. Представление о ФП II рода (16), применяемое до сих пор [17, 18], введено для классификации перехода между высокотемпературным (He-I) и низкотемпературным (He-II) состояниями жидкого ^4He при $T = T_{\text{sf}_0} = 2.172 \text{ K}$. В действительности He-II проявляет свойства двухкомпонентной системы, в которой нормальный компонент ведет себя как обычная жидкость, а сверхтекучий компонент обладает нулевой энтропией [19]: $S_{\text{II}} = 0$ (далее характеристики нормального и сверхтекучего компонентов мы различаем нижними индексами I и II).

Поскольку при соответствующем изменении температуры и (или) давления часть атомов нормального компонента He-II переходит в сверхтекучий компонент (и обратно), в каждой точке поверхности $\varphi_i(T, p)$ существует асимптотическое направление, параллельное оси T . Это, в свою очередь, означает, что окрестность каждой точки поверхности $\varphi_i(T, p)$ можно с точностью до бесконечно малых третьего порядка аппроксимировать фрагментом параболического цилиндра с образующей, параллельной оси T . Следовательно, соответствующее изобарическому изменению температуры He-II в интервале $[T, T + dT]$ приращение dv_1 числа молей v_1 нормального компонента удовлетворяет равенству

$$T^2 dv_1 = \varpi v_1 dT, \quad (20)$$

где $0 \leq T \leq T_{\text{sf}_0}$, ϖ – константа. Из (20) для ^4v молей He-II получаем:

$$y_{\text{I}} = e^{\frac{b(T - T_{\text{sf}_0})}{T}}, \quad (21)$$

$$y_{\text{II}} = 1 - e^{\frac{b(T - T_{\text{sf}_0})}{T}}, \quad (22)$$

где $y_{\text{I}} = v_{\text{I}}/^4v$, $y_{\text{II}} = v_{\text{II}}/^4v$, $b = \varpi/T_{\text{sf}_0}$.

Переход в сверхтекучее состояние (СТ-переход) при температуре $T_{\text{sf}} < T_{\text{sf}_0}$ способны испытывать также раствора ^3He – ^4He . Однако при этом ^3He участвует только в нормальном течении [20], так что общее количество v вещества раствора

^3He – ^4He , содержащего 3v молей ^3He , выражается в виде

$$v = v_{\text{II}} + v_n, \quad (23)$$

где

$$v_n = v_{\text{I}} + ^3v. \quad (24)$$

Дальнейшее рассмотрение опирается на предположение, что СТ-переход эквивалентен расслоению на нормальный и сверхтекучий компоненты, условно называемому ниже СТ-расслоением; при этом значения соответствующих величин, относящиеся к точке СТ-перехода, обозначаются нижним индексом sf.

В отличие от обычного расслоения (т.е. распада однофазной системы на части с границей раздела, обусловленной поверхностным натяжением), гипотетическое СТ-расслоение заключается в образовании виртуальных трубок тока сверхтекучего компонента, пронизывающих толщу нормального компонента. Ввиду соотношений (23) и (24) доля объема раствора, занятая этими трубками тока, определяется долевым содержанием ^4He в растворе. Поскольку изменение состояния раствора вследствие изменения мольной доли x растворенного ^3He здесь рассматривается при $v = \text{const}$, характерный размер ξ сечения трубки тока сверхтекучего компонента при заданной температуре $T < T_{\text{sf}}(x)$ можно определить равенством

$$\xi = \Gamma(^4v)^{1/3}, \quad (25)$$

где множитель Γ не зависит от долевого соотношения изотопов в растворе.

Хорошо известно, что СТ-переход обратим: при нагревании до температуры $T \geq T_{\text{sf}}(x)$ сверхтекучий раствор ^3He – ^4He возвращается в нормальное состояние. В свете принятых здесь представлений это означает обратимость СТ-расслоения, которую можно обеспечить не только обратным изменением температуры, но и путем изменения x . В частности, поскольку с ростом 3v возрастает v_n , увеличение x для сверхтекучего раствора равносильно повышению температуры, и для его возвращения в прежнее состояние требуется охлаждение раствора. Следовательно, точки $(x_{\text{sf}}, T_{\text{sf}})$ линии СТ-перехода удовлетворяют уравнению

$$dx_{\text{sf}} = -\Phi dT_{\text{sf}}, \quad (26)$$

где Φ – некоторая положительно определенная функция.

Расслоение указывает на потерю фазовой устойчивости, что в сочетании с обратимостью СТ-перехода позволяет рассматривать последний как ФП. Вместе с тем, обсуждаемое расслоение растворов ^3He – ^4He происходит необычным путем, приводящим их в устойчивое бинарное состояние особого типа: в этом состоянии один из компонен-

тов – ^4He – характеризуется предельной термодинамической устойчивостью [21]. Таким образом, высокотемпературная и низкотемпературная окрестности точки СТ-перехода имеют различный физико-химический смысл: при $(T - T_{\text{sf}}) \rightarrow +0$ этот переход обнаруживает черты ФП, тогда как при $(T - T_{\text{sf}}) \rightarrow -0$ СТ-переходу сопутствует переход одного из компонентов раствора в состояние предельной устойчивости. Исходя из этого, правую часть уравнения (26) мы заменим суммой двух слагаемых, одно из которых будем связывать с потерей раствором фазовой устойчивости на высокотемпературной границе СТ-расслоения $((T - T_{\text{sf}}) \rightarrow +0)$, а другое – с приобретением одним из компонентов раствора в ходе СТ-расслоения предельной термодинамической устойчивости:

$$dx_{\text{sf}} = -(\Phi^+ dT_{\text{sf}}^+ + \Phi^- dT_{\text{sf}}^-). \quad (27)$$

Обсудим зависимость $T_{\text{sf}}(x)$, рассматривая СТ-переход как ФП.

Зависимости характеристик растворов ^3He – ^4He от температуры и давления имеют в точке СТ-перехода не экстремум, а излом [20]. Это означает, что $N < 5$. Наряду с этим, СТ-переход не сопровождается скачкообразным изменением плотности раствора ($N > 1$). Следовательно, СТ-расслоение должно рассматриваться как ФП III рода, так что

$$(d\mu)_{\text{sf}} = 0, \quad (d^2\mu)_{\text{sf}} = 0, \quad (28)$$

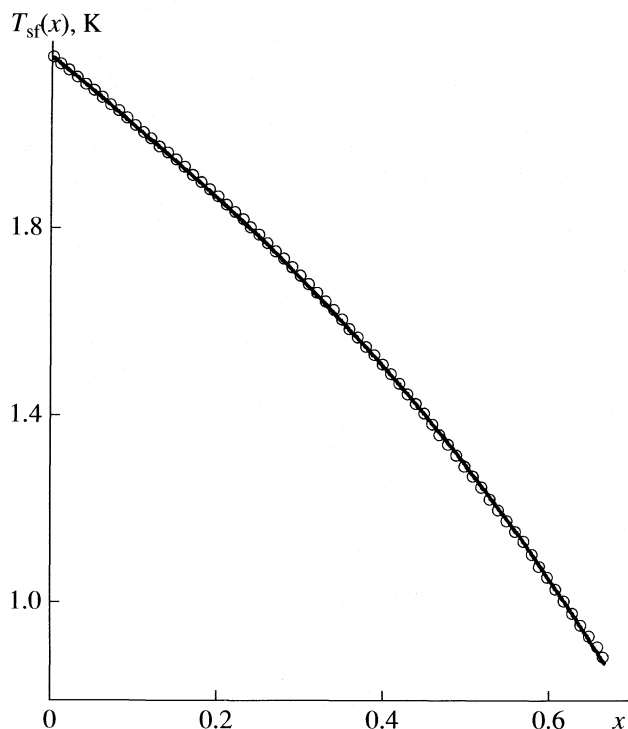
где $\mu = (\partial h / \partial x)_{S, p}$.

Изменение температуры обсуждаемого ФП при изменении мольной доли ^3He от $x = 0$ до некоторого значения $x < 1$ можно выразить разложением в ряд по x :

$$T_{\text{sf}}^+(x) = T_{\text{sf}_0} + \left. \frac{T_{\text{sf}}^+}{\partial x} \right|_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 T_{\text{sf}}^+}{\partial x^2} \right|_{x=0} x^2 + \left. \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 T_{\text{sf}}^+}{\partial x^3} \right|_{x=0} x^3 + \dots \quad (29)$$

Пользуясь тем, что при ФП III рода энтальпия и энтропия изменяются непрерывно, вместо (29) запишем:

$$T_{\text{sf}}^+(x) = T_{\text{sf}_0} + \left. \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial S} \right)_{\text{sf}} \right|_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left. \left(\frac{\partial^3 h}{\partial x^2 \partial S} \right)_{\text{sf}} \right|_{x=0} x^2 + \left. \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^4 h}{\partial x^3 \partial S} \right)_{\text{sf}} \right|_{x=0} x^3 + \dots \quad (30)$$



Зависимость температуры СТ-перехода раствора ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ от мольной доли растворенного ${}^3\text{He}$: линия – расчет по формуле (33), точки – экспериментальные данные [22].

Пренебрегая невыписанными слагаемыми высших порядков, из (30) с учетом (28) находим:

$$T_{\text{sf}}^+(x) = T_{\text{sf}_0} - a_{\text{sf}}x^3, \quad (31)$$

$$\text{где } a_{\text{sf}} = -\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^4 h}{\partial x^3 \partial S} \right)_{\text{sf}} \Big|_{x=0} > 0.$$

Рассмотрим теперь низкотемпературную окрестность точки СТ-перехода. Обозначим через $\tilde{\xi}$ значение, принимаемое функцией $\xi_-(x) = \lim_{(T-T_{\text{sf}}) \rightarrow -0} \xi(x, T)$ при некотором $x = \tilde{x}$ ($0 \leq \tilde{x} < 1$), и рассмотрим на (x, T) -плоскости траекторию согласованного изменения x и T , сохраняющего величину ξ неизменной и равной $\tilde{\xi}_-$. Множество таких траекторий образует однопараметрическое семейство кривых, огибающей которого является линия СТ-перехода, поэтому

$$\Phi^- = m\xi|_{(T-T_{\text{sf}}) \rightarrow -0}, \quad (32)$$

где m – коэффициент геометрического подобия упомянутых кривых. Возвращаясь с учетом (25), (31) и (32) к уравнению (27), окончательно получаем:

$$T_{\text{sf}}(x) = T_{\text{sf}_0}((1-x)^{2/3} - \zeta x^3), \quad (33)$$

где $\zeta = a_{\text{sf}}/T_{\text{sf}_0}$, а коэффициенты Γ и m подчиняются соотношению

$$\frac{3}{2m\Gamma} = T_{\text{sf}_0} v^{1/3}.$$

Результаты расчета по формуле (33) представлены на рисунке в сравнении с экспериментальными данными [22].

Таким образом, установлены общие термодинамические свойства низкотемпературных состояний (соотношения (7), (16)–(18)). Доказано, что началом кривой возгонки является изоэнтропийная точка $\bar{\lambda}$ -линии ФР “кристалл–пар”, располагающаяся на оси давлений выше начала координат (T, p) -плоскости фазовой диаграммы (12). Получены температурные зависимости мольных концентраций компонентов раствора ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ в области его перехода в сверхтекучее состояние (21), (22), найдена зависимость температуры этого перехода от мольной доли растворенного изотопа ${}^3\text{He}$. Выявлены следующие закономерности:

- 1) $\bar{\lambda}$ -линия любого ФР не может иметь точек перегиба;
- 2) $\bar{\lambda}$ -линия любого ФР может иметь не более одного экстремума;
- 3) Если линия $p_{\lambda}(T_{\lambda})$, ограничивающая область существования фазы, имеет экстремум, то при температуре ниже точки экстремума на этой линии находится тройная точка;
- 4) $\bar{\lambda}$ -линия I рода не может быть прямой;
- 5) $\bar{\lambda}$ -линия III и более высокого рода – прямая.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта X07M-051, финансируемого отделением химических наук Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 562 с.
2. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 876 с.
3. Аносов В.Я. Геометрия химических диаграмм двойных систем. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 188 с.
4. Воронин Г.Ф. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1874.
5. Стишов С.М. // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174. № 8. С. 853.
6. Тулунов В.А. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 2. С. 257.
7. Семенченко В.К. // Там же. 1959. Т. 33. № 6. С. 1440.
8. Семенченко В.К. // Там же. 1964. Т. 38. № 7. С. 1871.
9. Семенченко В.К. // Там же. 1967. Т. 41. № 4. С. 910.
10. Семенченко В.К. // Там же. 1969. Т. 43. № 1. С. 257.

11. *Каган В.Ф.* Основы теории поверхностей. М.–Л.: ГИТТЛ, 1947. Ч. 1. 521 с.
12. *Каган В.Ф.* Основы теории поверхностей. М.–Л.: ГИТТЛ, 1948. Ч. 2. 408 с.
13. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. С. 21.
14. *Америк Ю.Б., Кренцель Б.А.* Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981. С. 105.
15. *Ролов Б.Н., Юркевич В.Э.* Размытые фазовые переходы. Ростов: Изд-во РГУ, 1983. 320 с.
16. *Ehrenfest P.* // Proc. Koninkl. Acad. van Wetenschappen te Amsterdam. 1933. V. 36. № 2. P. 153.
17. *Базаров И.П., Бондаренко В.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1198.
18. *Новиков И.И.* Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. М.: Наука, 2000. С. 119.
19. *Tilley D., Tilley J.* Superfluidity and superconductivity. N.Y.: Van Nostrand Reinhold Company, 1984. Ch. 1.
20. Растворы квантовых жидкостей ^3He – ^4He / Под ред. Б.Н. Есельсон, В.Н. Григорьева, В.Г. Иванцова и др. М.: Наука, 1973. С. 26.
21. *Семенченко В.К., Бадра Х.М.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 8. С. 2050.
22. *Sydoriak S.G., Roberts T.R.* // Phys. Rev. 1960. V. 118. № 4. P. 901.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.979.733

ТЕРМОДИНАМИКА СТУПЕНЧАТОГО
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ
(5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНАТО)(ХЛОРО)ИНДИЙ(III)
–ПИРИДИН–ТОЛУОЛ

© 2009 г. Т. Н. Ломова*, М. Е. Малов**, М. В. Ключев**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный университет

E-mail: tnl@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 23.05.2008 г.

С помощью методов спектрофотометрического титрования и физико-химического анализа промежуточных форм исследованы термодинамика, ступенчатый механизм и спектральное проявление ступенчатых реакций (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)(хлоро)индия(III) ((Cl)InTPP) с органическим основанием пиридином (Py) в инертном толуоле. Установлены координация молекулы Py ($K_1 = 9.45 \times 10^2$ л/моль при 298 K) с образованием (Cl)(Py)InTPP, замещение Cl^- в (Cl)(Py)InTPP второй молекулой Py ($K_2 = 2.3 \times 10^2$ л/моль), координация третьей молекулы Py до $[(\text{Py})_3\text{InTPP}]^+ \cdot \text{Cl}^-$ ($K_3 = 8.7$ л/моль) на первой, второй и третьей ступенях соответственно. Сделан вывод, что четвертая стадия реакции относится к равновесию π – π -комплексобразования между ароматическими комплексами и пиридином со стехиометрией 1:2. Установлено, что термодинамические параметры ступенчатых реакций ΔH° и ΔS° хорошо согласуются со стехиометрическим механизмом реакции. Рассмотрена перспектива использования металлопорфирина в качестве рецептора органических N-оснований.

В настоящее время изучение супрамолекулярных взаимодействий между двумя и более молекулами критически важно для понимания принципов функционирования природных и технических систем – биологических и химических сенсоров, рецепторов соединений, включая лекарственные препараты и биологические яды, катализаторов. Дополнительная координация нуклеофильных частиц – молекул и анионов на металлопорфинах представляет собой простейший случай образования супрамолекул, который наиболее удобно изучать в жидком инертном растворителе [1]. Однако большинство исследований, предпринятых в указанном направлении в последнее время [2–5], имеют явно практическую направленность (контроль качества оливковых масел и вин, газов, летучих органических соединений (VOCs)), и поэтому процессы дополнительной координации в них изучались на организованных или хаотично построенных слоях комплексов циклических тетрапиррольных лигандов.

Основные результаты получены на металлофталоцианинах, для которых отмечается – в качестве основной проблемы в сенсорике – кинетически контролируемая медленная стадия обращения (диссоциации координированного молекулярного лиганда) [6]. Определенные преимущества имеют порфириновые рецепторы. Так, переход к гетеролептическому порфирина-содержащему двухпа-

лубному комплексу PLaNc (P и Nc – тетраакис(3-пиридил)порфиновый и нафталоцианиновый лиганды) позволил понизить время обращения до 2 ч в оптических и вольтамметрических сенсорах NO_x -газов.

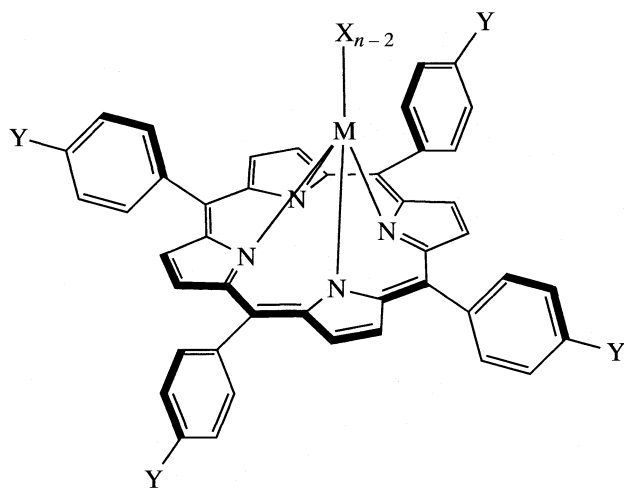
Исследование твердотельных рецепторов на основе порфиринов позволяет получить такие характеристики, как концентрационный порог чувствительности, время отклика, срок службы, но не дает новых знаний о природе взаимодействий и устойчивости супрамолекул. Получение таких характеристик в растворах позволяет определить путь оптимизации структур рецепторов и вести поиск в практических целях направленно.

В продолжение исследований [1] реакций дополнительной координации на порфириновых комплексах высокозарядных катионов металлов, как соединений с повышенной координационной ненасыщенностью центрального атома, в настоящей работе изучена термодинамика равновесной реакции 5,10,15,20-тетрафенилпорфинато(хлоро)индия(III) (Cl)InTPP с органическим N-основанием – пиридином (Py) в толуоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(Cl)InTPP получали по методике [7] реакций координации H_2TPP с $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении 1:2.5 в среде кипящего фенола. После

синтеза соединение выделено и очищено многократной промывкой хлороформного раствора охлажденной реакционной смеси теплой водой и двукратной хроматографией на колонке из Al_2O_3 с использованием хлороформа



(Cl)InTPP: M = In, X = Cl, Y = H, $n = 3$

(выход комплекса – 60%).

Электронный спектр поглощения (ЭСП) в хлороформе (λ_{max} , нм (lg ϵ)): 628 (3.30), 599 (3.95), 559 (4.32), 520 (3.59), 420 (4.98).

ЯМР ^1H (TMC, CDCl_3 , δ , м. д.): 9.07 (8H, β -протоны), 8.38 и 8.12 (8H, o -протоны), 7.80 (8H, m -протоны), 7.75 (4H, n -протоны).

Данные элементного анализа (указано среднеарифметическое отклонение для результатов трех независимых анализов):

найдено, %: In 15.0 ± 0.35 .

для $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{ClIn}$

вычислено, % In 15.05.

Термодинамику реакций (Cl)InTPP с Ру в толуоле исследовали методом спектрофотометрического титрования. Измерения оптической плотности для серии растворов в свежеперегнанном толуоле с $c_{(\text{Cl})\text{InTPP}} = 0.86 \times 10^{-7}$ моль/л и различными концентрациями Ру проводили на рабочей длине волны 560 или 559 нм соответственно при 298 и 303–323 К. Растворы термостатировали в специальной камере, установленной в кюветном отделении спектрофотометра. Погрешность термостатирования: ± 0.1 К. Константы равновесия реакций определяли по формуле, выведенной с использованием законов действующих масс и Бу-

Таблица 1. Примеры расчета константы равновесия реакции (Cl)InTPP с Ру на первой и второй стадиях

$c_{\text{Ру}} \times 10^3$, моль/л	A_p	$K_1 \times 10^{-2}$, л/моль	$c_{\text{Ру}} \times 10^3$, моль/л	A_p	$K_2 \times 10^{-2}$, л/моль
0.831	0.248		7.44	0.489	
2.48	0.284	2.43	8.27	0.382	0.918
4.13	0.316	5.61	16.5	0.326	2.30
4.96	0.327	7.03	20.7	0.320	2.59
6.61	0.325	6.78	25.8	0.344	1.70
7.44	0.340	9.08	51.0	0.322	2.46
8.27	0.462		77.6	0.327	2.27
			103	0.302	3.68
			129	0.240	

Примечание. Величины $(K_1 \pm \delta K_1) \times 10^{-2} = 6 \pm 2$ л/моль и $(K_2 \pm \delta K_2) \times 10^{-2} = 2.3 \pm 0.8$ л/моль; K_1 и K_2 рассчитаны при 313 и 298 К соответственно.

гера–Ламберта–Бееера (для смеси двух окрашенных соединений)

$$K = \frac{(A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \frac{1}{(c_L - c_{\text{MP}}^0(A_p - A_0)/(A_\infty - A_0))^n}, \quad (1)$$

где c_{MP}^0 , c_L – начальные концентрации соответственно металлопорфирина и Ру в растворе в толуоле; A_0 , A_p и A_∞ – оптические плотности на рабочей длине волны для растворов металлопорфирина, равновесной смеси при определенной концентрации Ру и продукта реакции, n – число присоединяемых молекул Ру.

Оптимизацию величин n , K и определение средних квадратичных отклонений K проводили методом наименьших квадратов (МНК) с использованием программы Microsoft Excel. Относительная ошибка в определении K составляла от 18 до 30%. Пример расчета константы приведен в табл. 1.

Электронные спектры поглощения (ЭСП, 350–700 нм, кварцевая кювета толщиной 1 ± 0.001 см, 298 К), ИК-(таблетки с KBr) и ЯМР-спектры (внутренний стандарт TMC) регистрировали на приборах СФ-26, Agilent 8453 UV-Vis, Avatar 360 FT-IR ESP и Bruker (200 МГц) соответственно, элементный анализ проводили на атомно-адсорбционном спектрометре AAS1.

Квантово-химические расчеты выполнены методом PM3 с полной оптимизацией геометрии. Условием окончания счета являлся заданный градиент 0.04 кДж/(моль Å).

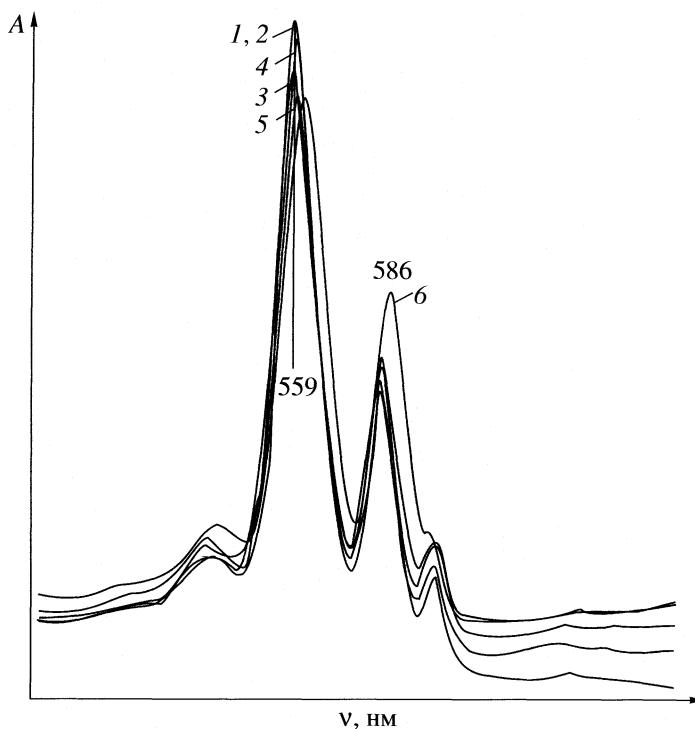


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (Cl)InTPP в толуоле в зависимости от концентрации Ру при $c_{(\text{Cl})\text{InTPP}} = 0.86 \times 10^{-7}$ моль/л, $c_{\text{Ру}}$, моль/л: 0 (1), 2.48×10^{-4} (2), 2.48×10^{-2} (3), 0.776 (4), 2.48 (5) и 100% (6). Толщина поглощающего слоя 1.000 см.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЭСП комплекса в хлороформе, совпадающий с данными работы [7] и согласующийся по числу полос и соотношению их интенсивностей со спектром в бензоле [8], а также данные ЯМР и анализа на содержание металла подтверждают состав и спектральную чистоту комплекса. В 1980 году [9] был выполнен рентгеноструктурный анализ комплекса состава (Cl)InTPP, согласно которому длины связей In–N, In–Cl и расстояние In–Ct (Ct – центр координационной полости порфирина) равны соответственно 2.156, 2.369 и 0.71 Å. Несмотря на то, что сумма ковалентных радиусов In и N составляет по данным [10] 2.085 Å, что практически соответствует металлопорфириновой “структуре с наименьшим внутренним напряжением” [11], атом In в комплексе (Cl)InTPP не находится в плоскости координирующей полости порфирина из-за смещения в сторону аксиального ацидолиганда Cl⁻. Плоское строение координационного центра наблюдается лишь для гексакоординационных комплексов In, образование которых можно отнести к редкостным явлениям в химии порфиринов. Планарное расположение центрального атома установлено в μ -олигомере [In(TPP)(μ -OSO₂CH₃)]_n [12]. Специфическое строение пентакоординационного

комплекса (Cl)InTPP находит свое отражение в закономерностях реакций дополнительной координации молекул оснований.

Исследование ЭСП комплекса (Cl)InTPP в смесях толуол – пиридин во всем диапазоне концентраций компонентов, включая чистые толуол и Ру, и спектрофотометрическое титрование толуольного раствора (Cl)InTPP пиридином на рабочей длине волны показывают наличие четырехступенчатого превращения между комплексом (Cl)InTPP и Ру (рис. 1, 2). По мере увеличения содержания Ру происходит изменение спектра (на рис. 1 показано длинноволновое поглощение) в четырех спектральных сериях: 1) полосы возрастающей интенсивности с одним и тем же максимумом поглощения 559 нм (аналогичные кривым 1, 2 на рис. 1) при концентрациях Ру, равных 8.31×10^{-4} – 8.27×10^{-3} моль/л, 2) полосы с понижением их интенсивности без смещения максимума поглощения (кривая 3) в области концентраций Ру от 8.27×10^{-3} до 1.29×10^{-1} моль/л, 3) полосы возрастающей интенсивности, постепенно сдвигающиеся bathochромно относительно спектра 3 до $\lambda_{\text{max}} = 561.3$ нм по мере роста концентрации Ру в диапазоне 0.129–0.992 моль/л (кривая 4) и 4) серия полос убывающей интенсивности с заметным bathochромным смещением максимума до 563.6 нм (спектр 5, концентрация Ру равна 0.992–3.314 моль/л).

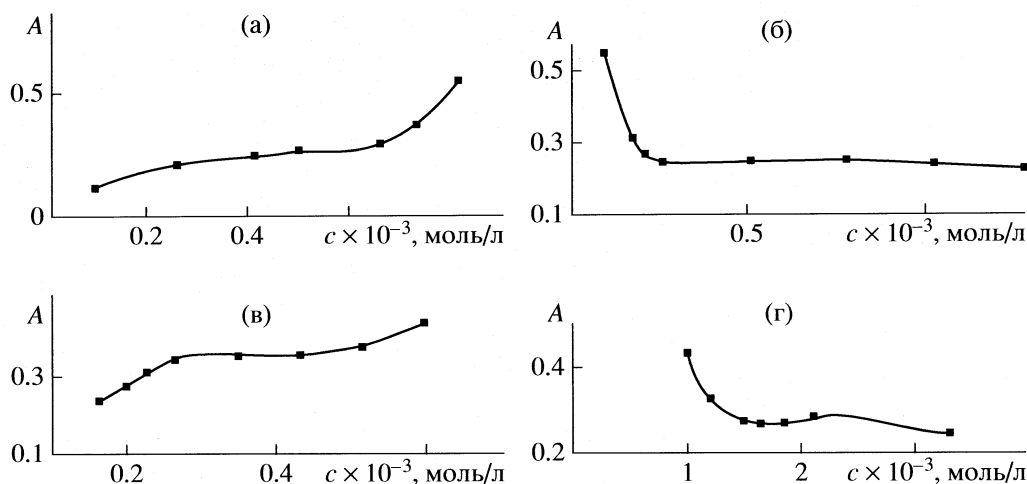


Рис. 2. Кривые спектрофотометрического титрования (Cl)InTPP пиридином в толуоле; c_{Py} , моль/л: $8.31 \times 10^{-4} - 8.27 \times 10^{-3}$ (а), $8.27 \times 10^{-3} - 1.29 \times 10^{-1}$ (б), $1.29 \times 10^{-1} - 0.992$ (в), $0.992 - 3.314$ (г). Толщина поглощающего слоя 1.000 см. Рабочая длина волны 414 нм.

При более высоких концентрациях Py в толуоле спектр 5 не изменяется, что говорит о прохождении реакции до конца. Лишь в чистом Py наблю-

дается bathochromное смещение полос поглощения, очевидно, из-за сольватохромного эффекта (эффекта смены растворителя).

Таблица 2. Волновые числа максимумов поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах (Cl)InTPP до и после обработки его Py (KBr, 400–4000 см^{-1})

Полоса	(Cl)InTPP	$[(Py)_2InTPP]^+ \cdot (Cl^-)$ (Py) _n	Предполагаемое отнесение
	—	451	$\nu(In-N_{Py})$
3	464	468	$\nu(In-N)$
4	525.8	—	$\nu(In-Cl)$
5	568.8	—	$\nu(In-Cl)$
	—	697.7 плечо	$\gamma(C-H)$ пиридина
7	700.9	700.9	$\gamma(C-H)$ бензольного кольца
9	752.2	752.0	
10	797.1	796.9	$\gamma(C-H)$ пиррольного кольца
12	1010.0	1010.0	$\delta(C-H)$ пиррольного кольца $\nu(C_3-C_4)$, $\nu(C-N)$
13	1069.0	1068.9	$\nu(C-H)$ бензольного кольца
14	1176.7	1176.8	
15	1205.8	1205.9	
16	1338.1	1337.8	$\nu(C-N)$ пиррольного кольца
	—	1384.6	$\nu(C=N)$ пиридина
17	1439.8	1439.9	$\nu(C=N)$ пиррольного кольца
18	1475.1	1475.4	$\nu(C=C)$ бензольного кольца
19	1596.1	1596.0	
	—	2850.7	$\nu(C-H)$ пиридина
		2923.3	
20	3022.1	3018.2	$\nu(C-H)$ бензольного кольца
21	3050.0	3051.8	

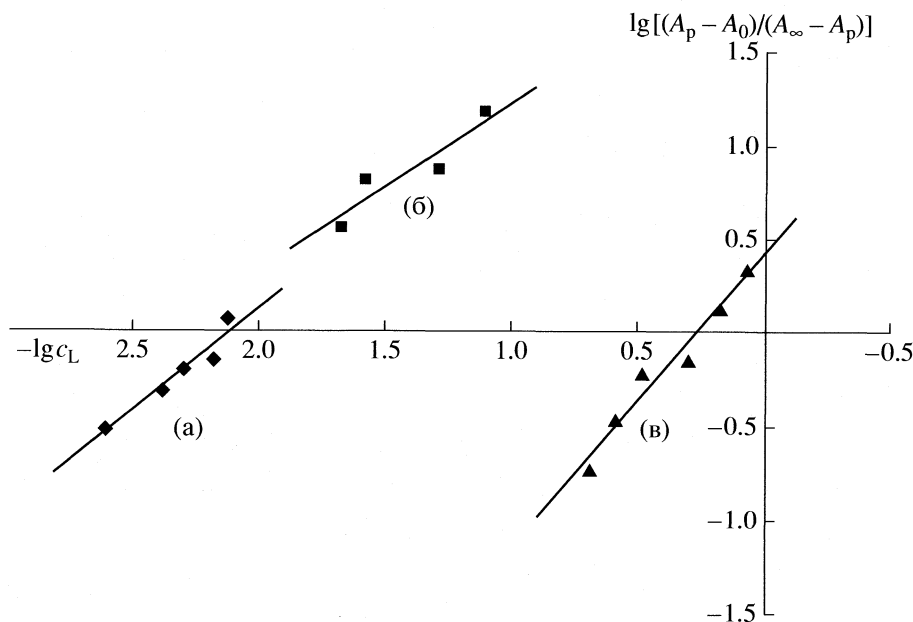


Рис. 3. Зависимости $\lg[(A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)] - \lg c_L$ для реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}$ с Ru в толуоле на первой (а), второй (б) и третьей (в) стадиях ($\rho = 0.931, 0.846$ и 0.976 соответственно).

Все четыре стадии реакции обратимы – обратимость подтверждена изучением тенденций изменения ЭСП при соответствующем разбавлении растворов по Ru . Состав координационной сферы продуктов ступенчатых реакций подтвержден УФ-видимым спектральным исследованием начальных и конечных продуктов реакций и ИК-спектральным исследованием исходного комплекса $(\text{Cl})\text{InTPP}$ и продукта его перекристаллизации из чистого Ru (рис. 1, табл. 2).

При малых концентрациях Ru ($8.31 \times 10^{-4} - 8.27 \times 10^{-3}$ моль/л) на первой равновесной стадии константа K_1 равна 9.45×10^2 л/моль при 298 К, что хотя и намного выше единицы, но существенно ниже, чем обычно определяется для реакций координации оснований металлопорфиринами со смешанной координационной сферой [13]. Экспериментально установлено, что равновесие на первой стадии достигается сразу после смешения реагентов.

При обработке зависимости $\lg[(A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)] - \lg c_L$ (рис. 3, прямая 1 ($\lg \alpha = 1.09$)) определена стехиометрия реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}$ с Ru на первой стадии 1:1. Равновесные смеси оказываются устойчивыми во времени, что отличает изучаемый комплекс $(\text{Cl})\text{InTPP}$ от $(\text{Cl})_2\text{ZrTPP}$ и $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$, для которых обнаружена после установления равновесия на первой стадии при всех использованных добавках Ru медленная необратимая реакция. Константа скорости реакции нулевого порядка по Ru при 298 К для последнего комплекса равна $9.74 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [14, 15]. Стехиометрическое

отношение реагентов 1:1, спектральная картина превращения (отсутствие заметных сдвигов полос поглощения) и относительно низкое значение константы равновесия позволяют предположить, что на первой ступени реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}$ с Ru происходит координация молекулы Ru в шестое координационное место. Поскольку одноцентровое межмолекулярное взаимодействие по энергетике всегда уступает ковалентному (в данном случае с Cl), координация молекулы Ru не может существенно изменить геометрию координационного центра в $(\text{Cl})(\text{Ru})\text{InTPP}$. Вероятно, основание координируется с той стороны, в которую смещен из координационного центра атом In , так как координация в *транс*-положение к Cl затруднена стерически (экранирование атома In атомами координирующей полости макроциклического лиганда).

Равновесие на второй стадии (концентрации $\text{Ru} - 8.27 \times 10^{-3} - 1.29 \times 10^{-1}$ моль/л) устанавливается при 298 К сразу после смешивания растворов и, как и на первой стадии, остается устойчивым во времени. Константа равновесия K_2 равна 2.3×10^2 л/моль, что в 4 раза меньше значения K_1 . Последнее указывает на ухудшение условий координации второй молекулы Ru гексакоординационным комплексом $(\text{Cl})(\text{Ru})\text{InTPP}$ и на необходимость для этого вытеснения из координационной сферы ацидוליганда Cl^- . Стехиометрия реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}$ с Ru 1:1 (рис. 3, прямая 2, $\lg \alpha = 0.89$) согласуется со сделанным предположением. Образование гексакоординационного комплекса $[(\text{Ru})_2\text{InTPP}]^+ \cdot \text{Cl}^-$, скорее

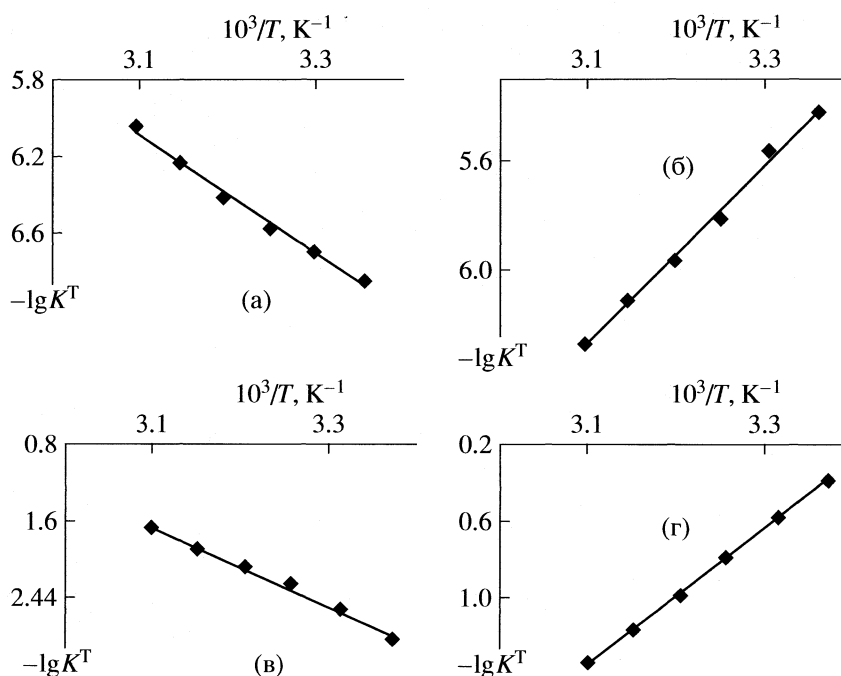


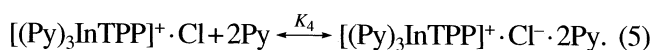
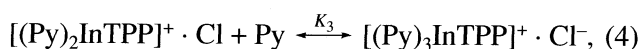
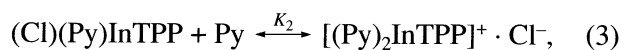
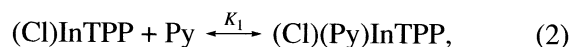
Рис. 4. Зависимости $\lg K^T - 1/T$ для реакции $(\text{Cl})\text{InTPP}$ с Py в толуоле на первой (а), второй (б), третьей (в) и четвертой (г) стадиях ($\rho = 0.987, 0.995, 0.992$ и 0.999 соответственно).

всего, приводит к размещению центрального атома In ближе к плоскости N_4 порфирина, однако, строение фрагмента InN_4 остается пирамидальным с более или менее правильным квадратом в основании, что находит отражение в отсутствии заметного смещения полосы поглощения комплекса в ЭСП (рис. 1, кривая 3).

На третьей стадии реакции при концентрациях Py , равных $0.129\text{--}0.992$ моль/л, в равновесии вновь участвует одна молекула Py (рис. 3, линия 3, $\text{tg } \alpha = 1.19$). На этой стадии изменения интенсивности полосы в ЭСП противоположны по сравнению со стадией 2 (рис. 1, кривая поглощения 4). Здесь впервые для реагирующей системы наблюдается небольшой сдвиг полосы в “красную” область. Константа равновесия $K_3 = 8.7$ л/моль при 298 К. Изменения ЭСП при координации третьей молекулы Py и резкое снижение константы образования комплекса, возможно, означают переход к менее планарной структуре, а именно к гептакоординационному комплексу $(\text{Py})_3\text{InTPP}$. Как известно, образование комплексов индия(III) с координационным числом 7 менее вероятно, чем гексакоординационных комплексов [16]. По данным критически выдержанной выборки из баз данных десяти тысяч соединений, строение которых известно из результатов РСА, распределение комплексов In^{3+} с координационными числами 5, 6, 7 и 8 таково: 19, 16, 5 и 2.

На четвертой стадии превращения $(\text{Cl})\text{InTPP}$ с Py ($c_{\text{Py}} = 0.992\text{--}3.314$ моль/л) изменяется стехиометрия реакции: с одной молекулой $(\text{Py})_3\text{InTPP}$ взаимодействует две молекулы Py ($\text{tg } \alpha = 2.20$) с константой 4.1 л²/моль², которые не могут войти в координационную сферу из-за ее насыщения. С учетом известных фактов присутствия молекул растворителей в кристаллической решетке металлопорфиринов [12], можно предположить специфическое π - π -взаимодействие ароматических систем молекул Py и координированного ароматического макроцикла, достигающее максимального в чистом Py .

Предложенная схема ступенчатых реакций согласуется с данными по температурной зависимости констант равновесия (рис. 4) и данными квантово-химического расчета (рис. 5).



Строение продукта реакции (5) подтверждается данными по ИК-спектрам исходного комплек-

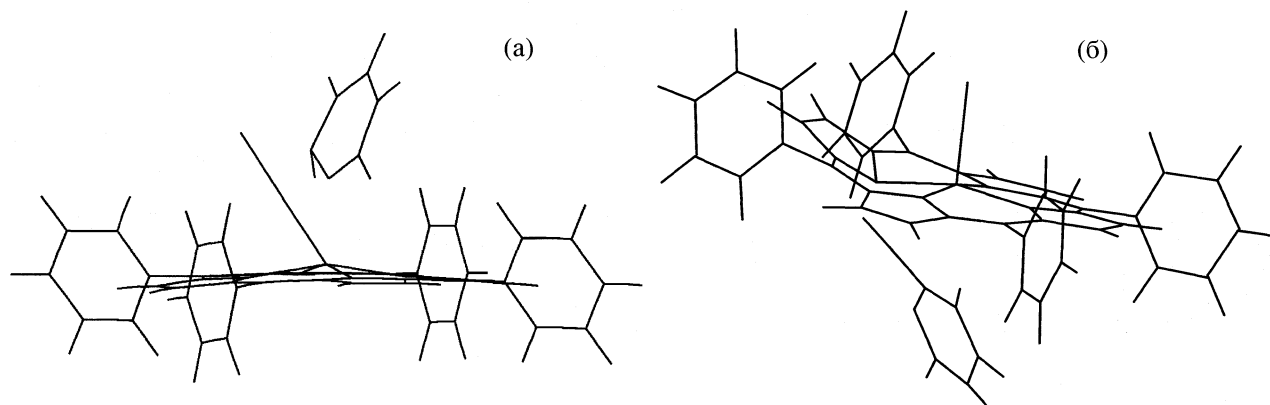


Рис. 5. Оптимизированная методом РМЗ структура продукта взаимодействия $(\text{Cl})\text{InTPP}$ с одной молекулой Ru: при атаке реагента со стороны ацидолиганда (а) и с противоположной стороны (б).

са $(\text{Cl})\text{InTPP}$ и комплекса, выделенного из раствора в Ru отгонкой последнего (табл. 2). В спектре исходного комплекса $(\text{Cl})\text{InTPP}$ присутствует поглощение с частотами 525.8 и 568.8 см^{-1} , аналогичное сигналам $\nu(\text{Al}-\text{Cl})$ в спектре комплекса $(\text{Cl})\text{AlTPP}$ [16]. Оно исчезает в ИК-спектре комплекса $[(\text{Ru})_3\text{InTPP}]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 2\text{Ru}$. В ИК-спектре комплекса, выделенного из раствора в Ru, проявились в виде новых пиков колебания связей Ru (табл. 2, [17]). Существенное уменьшение частот колебаний связей Ru в спектре $[(\text{Ru})_3\text{InTPP}]^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 2\text{Ru}$ по сравнению с чистым Ru (табл. 2, [17]) и их усложненная структура подтверждает наличие молекул Ru в координационной сфере и вне ее.

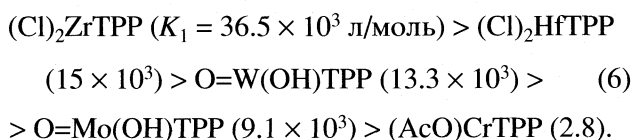
По данным расчета (рис. 5) уже строение продукта взаимодействия комплекса In с первой молекулой Ru указывает на неиндифферентность двух ароматических систем, так как для изолированной системы $(\text{Cl})\text{InTPP} + \text{Ru}$ наблюдается существенно отличное от аксиального расположение координированной молекулы Ru. Если для наиболее вероятной (см. выше) структуры на рис. 5а это смещение может быть связано со взаимным отталкиванием Cl и Ru, то при рассмотрении продукта с транс-расположенными Cl и Ru (рис. 5б) можно видеть нахождение молекулы Ru под углом к плоскости макроцикла, а также наличие взаимодействия между атомом Н при C2 и N-атомом одного из пиррольных колец.

Таблица 3. Изменение энтропии ΔH° (кДж/моль) и энтальпии ΔS° (Дж/(моль К)) в ходе реакции $\text{In}(\text{Cl})\text{TPP}$ с Ru в толуоле

ΔH°	ΔS°	ΔH°	ΔS°
Стадия 1		Стадия 3	
-25.4	28.05	-37.0	100.9
Стадия 2		Стадия 4	
28.0	-139	31.9	-109.9

Термодинамические исследования проводились на рабочей длине волны 559 нм, когда изменения оптической плотности растворов при $T > 298$ наиболее выражены. В табл. 3 приведены значения ΔH° и ΔS° для стадий 1–4 процесса. По этим данным экзотермическая стадия 1 координации Ru сменяется энергозатратной стадией 2 замещения ацидолиганда. Появление заряда у $[(\text{Ru})_2\text{InTPP}]^+ \cdot \text{Cl}^-$ на стадии 2 приводит к упорядочиванию системы, в то время как простая координация Ru на стадии 1 сопровождается, очевидно, десольватацией реагентов и как следствие положительным изменением энтропии. Закономерности для стадии 3 такие же, как на первой стадии (реакции (2) и (4) однотипны), а на последней стадии эффект сольватации гептакоординационного комплекса согласуется с высоким отрицательным значением ΔS° .

Ранее [18] определены константы равновесия реакции Ru с другими смешанными порфирином-содержащими комплексами, изменяющиеся в ряду (6):



Комплекс $(\text{Cl})\text{InTPP}$ в этом ряду занимает промежуточное положение между $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TPP}$ и $(\text{AcO})\text{CrTPP}$. Первая стадия реакции с Ru при этом проходит как дополнительная координация лишь в случае комплексов W, In и Cr. Координация Ru на Zr и Hf в смешанных комплексах сопровождается необратимым вытеснением ацидолиганда из первой координационной сферы, а в комплексе Mo уже на первой стадии происходит замещение OH^- на Ru в равновесном процессе. Из этих данных видно, что реакция комплексов высокозарядных катионов с порфирином высоко специфична для комплексов с разными металлом и строением. С учетом быстрого оптического отклика ком-

плексов на воздействие Ру в растворе, умеренно высоких значений констант равновесия координации можно утверждать о перспективности металлопорфиринов со смешанной координационной сферой в качестве селективных сенсоров оснований, в качестве которых могут выступать биологически активные N-основания, электронодонорные молекулы газов и легколетучих органических соединений (VOCs).

Выполнено при частичной поддержке грантов Президиума РАН по Программе № 8 и Аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы. РНП 2.2.1.1.7181".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломова Т.Н., Тюляева Е.Ю., Тупугина М.Ю. // Успехи химии порфиринов. С.-Пб.: Изд-во С.-Пб Госуниверситета, 2004. Т. 4. С. 152.
2. Basova T.V., Kol'tsov E.K., Igumenov I.K. // Sensors and Actuators. 2001. V. B77. P. 437.
3. Mahajan R.K., Kaur R., Miyake H., Tsukube H. // Analytica Chimica Acta. 2007. V. 584. P. 89.
4. Ciccarella G., Spadavecchia J., Rella R. et al. // Biosensors and Bioelectronics. 2006. V. 22. P. 415.
5. Parra V., Arrieta A.A., Fernandez-Esudero J.A., Garcia H. et al. // Sensors and Actuators. 2006. V. B115. P. 54.
6. Apetrei C., Casilli S., De Luca M. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006. V. 284–285. P. 574.
7. Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г., Шорманова Л.П., Березин Б.Д. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. Вып. 10. С. 2317.
8. Tabard A., Guillard R., Kadish K.M. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 23. P. 4277.
9. Ball R.G., Lee K.M., Marshall A.G., Trotter J. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 1463.
10. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Изд-во стандартов. 1986. 240 с.
11. Scheidt W.R. // The porphyrins. / Ed. by D. Dolphin. N.Y., San Francisco, London: Acad Press, 1978. P. 463.
12. Scheidt W.R. // The Porphyrin Handbook. / Ed. by K.M. Kadish, Smith K.M., Guillard R. V. 3. Acad. Press, 2000. P. 49.
13. Ломова Т.Н. Моторина Е.В., Овченкова Е.Н., Ключева М.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 4. С. 636.
14. Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 674.
15. Березин Б.Д., Ломова Т.Н. Реакции диссоциации комплексных соединений. М.: Наука, 2007. 278 с.
16. Молодкина О.В. Синтез, спектральные и координационные свойства комплексов р-элементов с тетрафенилпорфином: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Институт химии растворов РАН, 1998. 101 с.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
18. Lomova T. // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2006. V. 10. № 4–6. P. 750.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ $A + B(тв.) \rightleftharpoons C$ НА ПОРИСТОМ ИЛИ ПОРОШКООБРАЗНОМ МАТЕРИАЛЕ

© 2009 г. Л. И. Меньшиков, В. Н. Прусаков

Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва

E-mail: mleonid1954@mail.ru

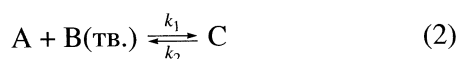
Поступила в редакцию 06.05.2008 г.

На примере реакции $F_2 + PuF_4(тв.) \rightleftharpoons PuF_6$ проанализирована кинетика обратимого процесса $A + B(тв.) \rightleftharpoons C$ в порошкообразном материале. Рассмотрены две возможности ее проведения: с прессованным и порошкообразным тетрафторидом плутония. Показано, что первая возможность не содержит неопределенностей и позволяет, используя известные значения константы равновесия, найти константы скорости прямой и обратной реакций; последующий опыт с порошкообразным веществом позволяет получить данные о других деталях реакции. Рассмотрена наиболее полная постановка задачи и учтены все существенные процессы: 1) диффузия молекул фтора и гексафторида плутония в порошке; 2) прямая и обратная реакции на поверхности крупинок; 3) удаление образовавшихся молекул гексафторида плутония с поверхности тетрафторидного порошка. Установлено, что по мере продвижения газовой смеси по реакционной кювете реакция становится равновесной, и выход продукта прекращается. Вычислена оптимальная длина кюветы. Показана необходимость развитой теории (обобщающей результаты Я.Б. Зельдовича на случай нестабильного конечного продукта, т.е. обратимой реакции) для планирования и обработки результатов опытов с порошкообразными материалами.

Вследствие большой энергии связи молекул UF_6 процесс фторирования урана

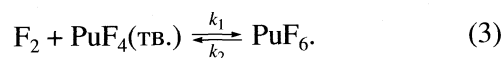


практически необратим [1] и поэтому описывается теорией [2], развитой для подобных процессов в порошкообразном материале. В [2] отмечено, что реакция состоит из двух последовательных стадий: диффузии молекул в порошкообразный материал и собственно реакции на поверхности крупинок (которая характеризуется константой скорости k_1). Величина наблюдаемой скорости j таких процессов (число реакций, происходящих в единицу времени на единице площади поверхности порошка) определяется наиболее медленной, лимитирующей стадией. Чем больше величина k_1 , тем быстрее поглощаются в порошке молекулы реагента и меньше толщина δ поглощающего слоя ($\delta \sim k_1^{-1/2}$). По этой причине зависимость j от k_1 оказывается довольно необычной, $j \sim k_1 \delta \sim k_1^{1/2}$, поскольку, на первый взгляд, должно быть $j \sim k_1$. С теоретической точки зрения интересно обобщить выводы [2] на случай обратимой реакции



в порошкообразном материале. В этом случае образуется нестабильный продукт C , и наряду с прямой следует учитывать и обратную реакцию (их константы скоростей обозначены в (2) через k_1 и

k_2 соответственно). Это интересно и для практики, поскольку важным примером подобной (2) реакции является процесс



В отличие от UF_6 молекула PuF_6 – слабосвязанная, что делает реакцию (3) обратимой.

В данной работе рассматриваются представляющие практический интерес температуры $T \leq 600$ К, при которых молекулы гексафторида образуются и диссоциируют главным образом на поверхности тетрафторида [1]. Используя приложения теории к планированию и описанию конкретных опытов, мы рассмотрели наиболее полную постановку задачи и учли все существенные процессы: 1) диффузию молекул фтора и гексафторида плутония в порошке; 2) прямую и обратную реакции на поверхности крупинок; 3) удаление образовавшихся молекул гексафторида плутония с поверхности тетрафторидного порошка.

СХЕМА ОПЫТА. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Над порошкообразным слоем PuF_4 движется F_2 с давлением $p \sim 1$ атм и концентрацией молекул фтора n_F (рис. 1). Температура порошка $T \sim 600$ К, диаметр крупинок $d \sim 10$ мкм. В слое происходит реакция (3). При указанных выше условиях опытов как прямая, так и обратная реакции (3) происходят главным образом на поверхностях крупин-

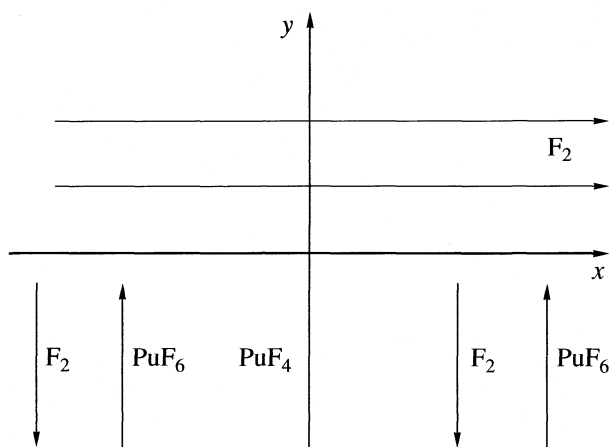


Рис. 1. Схема опыта с порошкообразным PuF_4 . Порошок занимает полупространство $y < 0$.

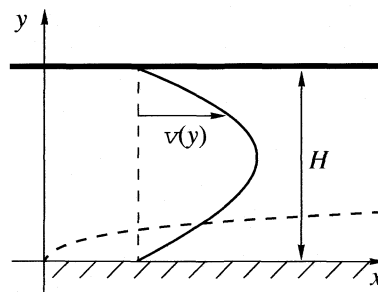


Рис. 2. Продольное сечение канала. Поверхности порошка соответствует координата $y = 0$. Начало ванночки с порошком имеет координату $x = 0$, $v(y)$ – скорость течения газа в точке с координатой y .

Процессы в порошке (диффузия молекул в порошке и реакции на поверхности крупинки) описываются системой уравнений

$$\begin{aligned} D_1 n_1'' - k_1 n_1 + k_2 n &= 0, \\ D n'' - k_2 n + k_1 n_1 &= 0, \quad y < 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь двумя штрихами обозначена вторая производная по координате y , $n_1 \equiv n_1(y)$ – концентрация молекул F_2 , $D \sim 0.1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ – коэффициент диффузии PuF_6 по порам порошка, заполненным F_2 , $D_1 \sim 1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ – коэффициент самодиффузии F_2 . С достаточной точностью можно считать величины D и D_1 не отличающимися от таковых в области канала ($y > 0$). Плотность диффузионного потока молекул в пористом веществе выражается через среднюю концентрацию по обычной формуле [5]:

$$j_D = -D dn/dy. \quad (9)$$

В случае $b \rightarrow 0$ величина $n = bn(\Gamma) \rightarrow 0$ поэтому и $j_D \rightarrow 0$, чем поясняется смысл этой формулы. Будем считать слой порошка достаточно толстым (количественное соотношение будет приведено позже) и занимающим область $\{0 < x < L, y < 0\}$. В этом случае внутри него, за исключением приповерхностного слоя, реакция (3) находится в равновесии, и поэтому концентрации n и n_1 (молекул PuF_6 и F_2) постоянны ($n(y \rightarrow -\infty) = \bar{n}$, $n_1(y \rightarrow -\infty) = \bar{n}_1$) и связаны соотношением:

$$\frac{n(y)}{n_1(y)} \rightarrow \frac{\bar{n}}{\bar{n}_1} = \frac{k_1}{k_2} = K_p, \quad y \rightarrow -\infty. \quad (10)$$

Профиль скоростей течения фтора в канале (область $y > 0$) изображен на рис. 2. При $y \ll H$

$$v(y) \approx \gamma y, \quad (11)$$

где постоянная γ определяется формой поперечного сечения канала и рассчитывается для каждого случая отдельно. Для кругового сечения с радиусом $R = H/2$ при $l \ll R$ (см. рис. 3), предполагая течение Пуазейлевским, получаем $\gamma = 2v_0/R$. Здесь

нок. Согласно [3], при каждом столкновении с поверхностью PuF_4 молекула PuF_6 разрушается, т.е. превращается в PuF_4 , с вероятностью

$$W_6 \approx 0.2 \exp(-7300/T).$$

Число молекул PuF_6 , поглощаемых на 1 см^2 поверхности крупинки Γ в единицу времени, равно:

$$j_\Gamma = \frac{1}{4} n(\Gamma) \bar{v}_6 W_6. \quad (4)$$

Здесь $\bar{v}_6 \approx (8k_B T / \pi m_6)^{1/2}$ и m_6 – средняя тепловая скорость и масса PuF_6 , $n(\Gamma)$ – концентрация PuF_6 в поре у поверхности крупинки, $n = bn(\Gamma)$ – средняя концентрация PuF_6 в порошке (число этих молекул в единице объема порошка), b – коэффициент пористости порошка (доля объема, приходящаяся на поры). На единицу объема порошка приходится поверхность $\sigma \rho$ ($\text{см}^2/\text{см}^3$), где σ – удельная поверхность порошка ($\text{см}^2/\text{г}$), ρ – его плотность. Таким образом, в единицу объема порошка в единицу времени поглощается число молекул PuF_6 , равное $j_\Gamma \sigma \rho \equiv k_2 n$, поэтому для константы скорости обратной реакции (3) в порошке имеем

$$k_2 = \frac{1}{4b} \bar{v}_6 W_6 \sigma \rho \sim \bar{v}_6 \frac{W_6}{d}. \quad (5)$$

В данной работе предполагается известной константа равновесия (“константа Стейндлера”)

$$K_p = k_1/k_2. \quad (6)$$

Согласно [4],

$$\begin{aligned} K_p &= 51 \exp(-5770/T), \quad 440 < T < 580, \\ K_p &= 0.87 \exp(-3404/T), \quad 580 < T < 870, \end{aligned} \quad (7)$$

здесь и далее температура дана в Кельвинах. Зная k_2 , из соотношений (6), (7) можно найти k_1 , и наоборот.

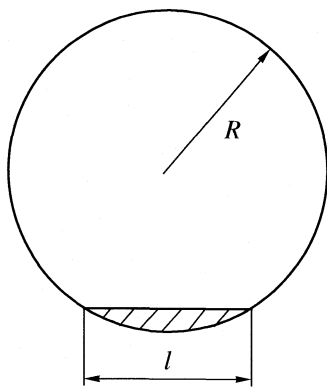


Рис. 3. Поперечное сечение цилиндрического канала.

$v_0 = \Delta p R^2 / 2\eta L$ – скорость газа на оси канала, Δp – перепад давления на всей длине канала L , η – вязкость фтора. Расход фтора в канале выражается через v_0 по формуле: $Q = \pi v_0 R^2 / 2$.

Объемная диффузия и снос молекул PuF_6 , произведенных на поверхности $\text{PuF}_4(\text{тв.})$, описывается уравнением для плотности $n = n(x, y)$ этих молекул:

$$v(y) \frac{\partial n}{\partial x} = D \frac{\partial^2 n}{\partial y^2}, \quad y > 0. \quad (12)$$

Произведенные на поверхности молекулы PuF_6 за время t смещаются по оси y и x соответственно, на расстояния:

$$y \sim (Dt)^{1/2}, \quad x \sim \int_0^t dt' v(y(t')) \sim \gamma (Dt^3)^{1/2}.$$

Следовательно, они будут сосредоточены главным образом в области, граница которой показана на рис. 2 пунктирной линией и задается уравнением $y \sim (xD/\gamma)^{1/3}$. При типичных для опыта значениях $v_0 \sim 50$ см/с, $H \sim 0.5$ см, $\gamma \sim 400$ с⁻¹, $L \sim 10$ см (L – длина кюветы с порошком) молекулы смещаются вдоль оси y на расстояние $y_L \sim 0.15$ см, малое по сравнению с радиусом канала R , поэтому приближение (11) применимо.

Поскольку $D_1 \gg D$, то можно считать, что в области канала ($y > 0$)

$$n_1 \approx \text{const} = n_F, \quad (13)$$

а сразу под поверхностью

$$n_1(-0) \approx b n_F. \quad (14)$$

Из (8), (10) и (14) находим плотности молекул в порошке:

$$\begin{aligned} n_1(y) &= \bar{n}_1 + (b n_F - \bar{n}_1) \exp(\Lambda y); \\ n(y) &= K_p \bar{n}_1 - \frac{D_1}{D} (b n_F - \bar{n}_1) \exp(\Lambda y), \end{aligned} \quad (15)$$

где $\Lambda = \kappa(1 + K_p D/D_1)^{1/2}$, $\kappa = (k_2/D)^{1/2}$. Наш расчет справедлив при толщине слоя, превышающей $1/\Lambda \sim 0.1$ см (“толстый слой”).

Чтобы найти неизвестную величину $\bar{n}_1$, замкнем задачу, для чего требуется решить уравнение (12). Для этого следует задать граничное условие при $y = 0$, на поверхности порошка. Молекулы PuF_6 не накапливаются на поверхности, а их парциальное давление не испытывает скачка, поэтому

$$j_D(+0) = j_D(-0), \quad n(+0) = n(\Gamma) = n(-0)/b. \quad (16)$$

Из (15) получаем соотношение

$$-D n'(-0) = \frac{\kappa D}{(1 + K_p D/D_1)^{1/2}} (K_p b n_F - n(-0)),$$

которое с учетом (16) дает искомое граничное условие:

$$\begin{aligned} j(x) &\equiv -D n'(x, y = +0) = \\ &= -\bar{k}_2 n(x, y = +0) + \bar{k}_1 n_F, \end{aligned} \quad (17)$$

где $\bar{k}_2 = \kappa D b / (1 + K_p D/D_1)^{1/2}$, $\bar{k}_1 = K_p \bar{k}_2$. По смыслу первое слагаемое в правой части (17) описывает разрушение PuF_6 при соударении с поверхностью твердого PuF_4 (обратная реакция (3)), второе соответствует прямой реакции (3), т.е. образованию PuF_6 при соударении с тетрафторидным порошком.

Решение уравнения (12) с граничным условием (17), представленное в Приложении, дает следующий результат для числа молекул PuF_6 , произведенных в единицу времени на единице площади поверхности прессованного порошка в точке, находящейся на расстоянии x от начала кюветы:

$$j(x) = j_0 \exp(-x/L_R). \quad (18)$$

Здесь $j_0 = 3\bar{k}_1 n_F$, $L_R = (|\Phi'(0)|/\Phi(0))^3 \gamma D^2 / \bar{k}_2^3$. Полное количество J молекул PuF_6 , произведенных в единицу времени, равно

$$J = \int_0^L dx j(x) = J_\infty [1 - \exp(-L/L_R)], \quad J_\infty = j_0 L_R.$$

Отсюда видно, что в достаточно длинной кювете достигается режим насыщения (рис. 4), когда J перестает возрастать с увеличением длины канала L , достигая предельного значения J_∞ . Причина состоит в том, что при движении газа вдоль кюветы толщина слоя y_L , содержащего PuF_6 , возрастает, поэтому диффузионное удаление этих молекул от породившей их поверхности замедляется. В результате у поверхности устанавливается равновесие в реакции (3), чем объясняется уменьшение $j(x)$ с ростом x .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При указанных выше условиях и $T \sim 600$ К для пористого порошка с $b \sim 0.3$ получаем

$$K_p \sim 3 \times 10^{-3}, \quad \bar{k}_1 \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ см/с}, \quad (19)$$

$$\bar{k}_2 \sim 1 \text{ см/с}, \quad L_R \sim 5 \text{ см}, \quad j_0 \sim 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Теперь рассмотрим прессованный порошок. По-прежнему следует решить уравнение (12) с граничным условием (17), в котором на этот раз имеем новые соотношения:

$$\bar{k}_2 = \frac{1}{4} \bar{v}_6 W_6, \quad \bar{k}_1 = \bar{k}_2 K_p. \quad (20)$$

При прежних условиях для прессованного порошка получаем

$$\bar{k}_2 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ см/с}, \quad \bar{k}_1 \sim 2 \times 10^{-5} \text{ см/с}, \quad (21)$$

$$L_R \sim 1 \times 10^7 \text{ см}, \quad j_0 \sim 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Из (19) видно, что при фторировании пористой среды имеется предельная, оптимальная длина кюветы $\sim L_R$. Согласно (21), для прессованного порошка равновесие практически недостижимо, поэтому во всех точках кюветы $j \approx j_0$. В прессованном порошке отсутствуют поры, что устраняет основную неопределенность, связанную с диффузией по этим порам молекул PuF_6 и с их адсорбцией на крупинках. По этой причине первым должен ставиться опыт с прессованным порошком.

Результаты [2] получаются из наших формул в предельном случае, включающем два условия: а) бесконечно быстрое удаление продукта с поверхности:

$$\gamma \rightarrow \infty, \quad n(-0) = 0, \quad (22)$$

б) необратимость реакции (2):

$$K_p D \gg D_1. \quad (23)$$

При этих условиях наши формулы дают: $j(x) = \text{const} = 3(k_1 D_1)^{1/2} b n_F \sim k_1^{1/2}$, что согласуется с обобщенными выше выводами [2].

Анализ обратимой реакции (2), представленный в данной работе, необходим для планирования опытов по измерению констант k_1 и k_2 реакции (3). С этой целью рассмотрены два случая: а) прессованный порошок, б) обычный насыпной порошок. Первый режим позволяет найти из опытов значения констант скорости k_1 и k_2 , знание которых необходимо для определения параметров, характерных для второго случая. В плане теории данную работу можно рассматривать как обоб-

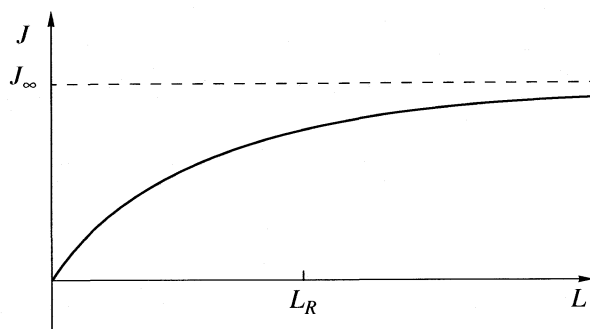


Рис. 4. Зависимость полного числа молекул PuF_6 , произведенных в единицу времени, от длины канала.

щение выводов [2] на случай нестабильного продукта реакции.

ПРИЛОЖЕНИЕ. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА

В уравнениях (12), (17) произведем преобразование Лапласа

$$\bar{n}(y) = \int_0^\infty dx e^{-\lambda x} n(x, y),$$

что дает

$$\bar{n}''(y) - \frac{\lambda v(y)}{D} \bar{n}(y) = 0,$$

$$-D \bar{n}'(0) = -\bar{k}_2 \bar{n}(0) + \frac{\bar{k}_1 n_F}{\lambda}.$$

С учетом (11) получаем решение этих уравнений:

$$\bar{n}(y) = \frac{\bar{k}_1 n_F}{\lambda [\bar{k}_2 \Phi(0) + D |\Phi'(0)| (\gamma \lambda / D)^{1/3}]} \times$$

$$\times \Phi \left[\left(\frac{\gamma \lambda}{D} \right)^{1/3} y \right],$$

где $\Phi(z)$ – функция Эйри, $\Phi(0) \approx 0.629$, $\Phi'(0) \approx -0.459$. Отсюда находим лапласовский образ плотности потока молекул, произведенных на единице площади поверхности:

$$\bar{j} = -D \bar{n}'(0) =$$

$$= \frac{D \bar{k}_1 n_F |\Phi'(0)|}{\lambda^{2/3} [\bar{k}_2 \Phi(0) + D |\Phi'(0)| (\gamma \lambda / D)^{1/3}]} \left(\frac{\gamma}{D} \right)^{1/3}.$$

Плотность потока в точке поверхности, отстоящей на расстоянии x от начала ванночки, дается интегралом

$$j(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C(\lambda)} \bar{j} e^{\lambda x} d\lambda,$$

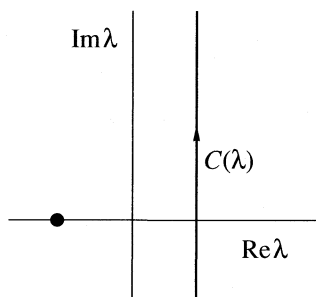


Рис. 5. Контур интегрирования по комплексной переменной λ .

где контур $C(\lambda)$ изображен на рис. 5. После подстановки $\lambda = z^3$ и деформирования контура $C(z)$ интегрирование сводится к взятию вычета в по-

люсе, показанном точкой на рис. 5, что дает результат (18).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев В.А., Ломов В.И. Гексафторид плутония. М.: Атомиздат, 1975.
2. Зельдович Я.Б. // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. № 2. С. 163.
3. Trevorrow I.E., Shinn W.A. Decomposition of Flowing PuF_6 Vapor at a Partial Pressure 18 mm Hg and Decomposition in Packed and Nonpacked Vessels. USAEC Report ANL-6333, 1961. P.133.
4. Florin A.E., Tannenbaum I.R., Lemons J.F. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1956. V. 2. P. 368.
5. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.49:(546.74+547.7)

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cd^{2+} С ЭТИЛЕНДИАМИН- $\text{N,N}'$ -ДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2009 г. А. И. Лыткин*, Н. В. Чернявская*, В. М. Никольский**,
С. Н. Гридчин*, В. Э. Литвиненко*

*Ивановский государственный химико-технологический университет

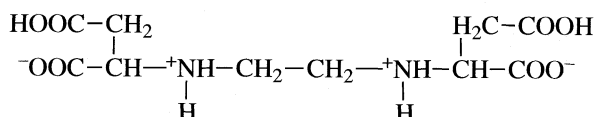
**Тверской государственный университет

E-mail: ail@mail.isuet.ru

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии реакций комплексообразования этилендиамин- $\text{N,N}'$ -диянтарной кислоты (H_4A) с ионом Cd^{2+} при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0, 1.5 (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов CdA^{2-} и CdHA^- при фиксированных и нулевом значениях ионной силы. Дана интерпретация полученных величин.

Этилендиамин- $\text{N,N}'$ -диянтарная кислота (ЭДДЯК, H_4A) является структурным аналогом этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и проявляет свойства стереоспецифического лиганда, образуя соединения, имеющие как пяти-, так и шестичленные хелатные циклы [1, 2]



Подобные комплексоны интересны как лиганды, образующие весьма прочные водорастворимые комплексы с ионами металлов и обладающие высокой биологической активностью [3, 4].

Методом потенциометрического титрования [5] изучено взаимодействие ЭДДЯК с Cd^{2+} при 298.15 К и ионной силе 0.1 (KNO_3). В работе [6] проведено аналогичное исследование в широком интервале значений ионной силы 0.1–1.5 (KNO_3). В обеих работах при обработке экспериментальных данных авторы учитывали протекание процессов кислотно-основного взаимодействия, комплексообразования Cd^{2+} с продуктами кислотной диссоциации, а также гидролиза Cd^{2+} . В системе $\text{Cd}^{2+} - \text{H}_4\text{A}$ установлено образование соединения состава CdA^{2-} и CdHA^- . Следует отметить, что величины $\lg \beta_{\text{CdA}^{2-}} = 10.42 \pm 0.06$, полученные в работах [5] и [6] при значении ионной силы 0.1, удовлетворительно согласуются между собой, что свидетельствует о надежности полученных значений констант. Для дальнейших расчетов нами приняты величины констант по [6], которые пе-

ресчитывались на нулевую и фиксированные значения ионной силы по [7]. Данные по энтальпийным и энтропийным характеристикам реакций комплексообразования в системе $\text{Cd}^{2+} - \text{H}_4\text{A}$ в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение тепловых эффектов реакций комплексообразования Cd^{2+} с этилендиамин- $\text{N,N}'$ -диянтарной кислотой, исследование влияния концентрации фонового электролита и расчет полных термодинамических параметров процессов комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат ЭДДЯК, синтезированный в Тверском государственном университете [8]. Содержание основного вещества в ЭДДЯК установлено алкалиметрическим титрованием [9] и составило 99.36%. Раствор нитрата кадмия (II) готовили из перекристаллизованного препарата марки “х.ч”. Концентрацию кадмия(II) в растворе определяли комплексонометрическим методом. В качестве фонового электролита использовался перекристаллизованный нитрат калия марки “ч.д.а”.

Экспериментально измерены теплоты взаимодействия раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (концентрации 0.5599 моль/кг) с 0.01 М раствором ЭДДЯК, имевшем pH 10.96–11.00 и 6.06–6.10 соответственно. Измерены также теплоты разведения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в растворах фонового электролита. Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой темпе-

Таблица 1. Тепловые эффекты взаимодействия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0.5599 моль/кг) с растворами этилендиамин-N,N'-ди-янтарной кислоты (H_4A) при 298.15 К

I	$m, \text{г}$	$c_{\text{A}}^0 \times 10^3$	$c_{\text{Cd}}^0 \times 10^3$	$c_{\text{H}}^0 \times 10^3$	$\Delta_{\text{mix}} H$
		моль/л			кДж/моль
pH _{исх} 10.96–11.00					
0.5	0.74135	8.900	10.04	–2.481	–22.805 (–2.635 ± 0.017)
	0.69515	8.345	10.04	–2.481	–22.584
	0.67680	8.125	10.08	–2.345	–22.138
	0.67107	8.056	10.08	–2.345	–22.743
1.0	0.76050	9.130	9.771	–0.996	–22.339 (–2.662 ± 0.033)
	0.72556	8.711	9.771	–0.996	–22.676
	0.75037	9.008	9.771	–0.996	–21.318
	0.76030	9.128	9.771	–0.996	–21.405
1.5	0.71750	8.614	9.773	–0.988	–18.991 (–2.476 ± 0.047)
	0.67250	8.074	9.773	–0.988	–18.785
	0.77485	9.302	9.773	–0.988	–18.212
	0.78690	9.447	9.773	–0.988	–18.289
pH _{исх} 6.06–6.10					
0.5	0.37608	4.515	9.431	14.42	5.565 (–2.897 ± 0.073)
	0.39180	4.704	9.431	14.42	5.188
	0.37845	4.543	9.700	17.15	5.676
	0.35565	4.270	9.700	17.15	5.786
	0.36645	4.399	9.956	19.92	5.689
	0.39200	4.706	9.956	19.92	5.504
1.0	0.38325	4.601	9.904	21.62	6.046 (–2.978 ± 0.033)
	0.39960	4.797	9.904	21.62	6.042
	0.37235	4.470	9.904	21.62	6.514
	0.37015	4.444	9.904	21.62	6.102
1.5	0.37385	4.488	9.910	22.86	6.188 (–3.021 ± 0.045)
	0.38740	4.651	9.910	22.86	6.516
	0.38743	4.651	9.910	22.86	6.094
	0.39415	4.732	9.910	22.86	6.507

Примечание. В скобках приведены средние величины $\Delta_{\text{dil}} H$ из трех–четырех опытов.

ратура–время [10] при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0, 1.5 (KNO_3). Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительный анализ равновесных составов растворов в системе $\text{Cd}(\text{II})$ – ЭДДЯК, проведенный по программе RRSU [11], учитывал протекание следующих процессов: комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия металла и лиганда:

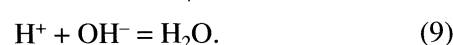
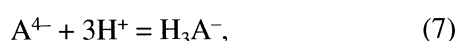
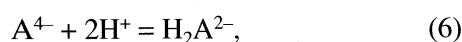
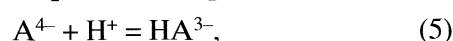
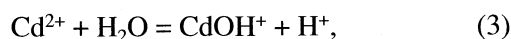
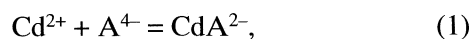


Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций образования комплексонатов металлов при 298.15 К

Процесс	<i>l</i>	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)
Этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота				
$\text{Cd}^{2+} + \text{A}^{4-} = \text{CdA}^{2-}$	0	16.51 ± 1.08	68.8 ± 0.3	176 ± 4
	0.5	18.78 ± 0.39	55.1 ± 0.3	122 ± 2
	1.0	17.85 ± 0.28	54.6 ± 0.2	123 ± 1
	1.5	14.79 ± 0.20	56.0 ± 0.3	138 ± 1
$\text{Cd}^{2+} + \text{HA}^{3-} = \text{CdHA}^-$	0	-7.84 ± 0.52	33.6 ± 0.6	139 ± 3
	0.5	-6.05 ± 0.27	22.5 ± 0.4	96 ± 2
	1.0	-8.09 ± 0.84	22.2 ± 0.5	102 ± 3
	1.5	-9.58 ± 0.83	22.0 ± 0.6	106 ± 3
$\text{Zn}^{2+} + \text{A}^{4-} = \text{ZnA}^{2-}$ [17]	0	14.05 ± 0.65	84.4 ± 0.4	236 ± 3
$\text{Zn}^{2+} + \text{HA}^{3-} = \text{ZnHA}^-$ [17]	0	-9.00 ± 0.19	46.9 ± 0.3	187 ± 1
$\text{Ni}^{2+} + \text{A}^{4-} = \text{NiA}^{2-}$ [18]	0	27.19 ± 0.21	102.4 ± 0.3	252 ± 1
$\text{Ni}^{2+} + \text{HA}^{3-} = \text{NiHA}^-$ [18]	0	4.52 ± 0.70	62.7 ± 0.3	195 ± 3
$\text{Co}^{2+} + \text{A}^{4-} = \text{CoA}^{2-}$ [19]	0	14.75 ± 0.80	92.0 ± 0.9	259 ± 4
Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота				
$\text{Cd}^{2+} + \text{A}^{4-} = \text{CdA}^{2-}$ [20]	0	36.60 ± 0.31	103.4 ± 0.3	224 ± 2
Триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота				
$\text{Cd}^{2+} + \text{A}^{4-} = \text{CdA}^{2-}$ [21]	0	19.93 ± 0.16	85.6 ± 0.3	220 ± 1
2-Оксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота				
$\text{Cd}^{2+} + \text{A}^{4-} = \text{CdA}^{2-}$ [22]	0	12.90 ± 0.26	79.1 ± 0.4	222 ± 2

Значения констант кислотно-основного взаимодействия ЭДДЯК взяты из [12], комплексообразования Cd^{2+} с ЭДДЯК – из [6], гидролиз иона Cd^{2+} учитывали по данным [13]. Расчет показал, что в области pH > 6.5 ион металла связывается в комплекс CdA^{2-} на 100%. Вклад процессов (5) и (9) составляет ≈12% и учитывается поправкой на тепловые эффекты этих процессов по уравнению:

$$\Delta H_{\text{CdA}^{2-}} = (\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H) - \alpha_5\Delta H_{\text{HA}^{3-}} - \alpha_9H_{\text{W}}, \quad (10)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект смешения 0.01 М раствора ЭДДЯК, нейтрализованного до pH 10.9, с раствором $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; $\Delta_{\text{dil}}H$ – тепловой эффект разведения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в растворах фонового электролита; $\alpha_5\Delta H_{\text{HA}^{3-}}$ и α_9H_{W} – поправки на тепловые эффекты процессов (5) и (9).

Расчет показал, что в области pH ≈ 5.0–5.2 доля образующегося комплекса CdHA^- ≈ 38%, доля

CdA^{2-} в этой области pH составляет ≈4%, а вклад процессов (1), (5)–(8) в тепловой эффект – ≈84%.

Тепловой эффект образования комплекса CdHA^- рассчитывался по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{CdHA}^{3-}} = \{ & (\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H) - \alpha_1\Delta H_{\text{CdA}^{2-}} - \\ & - \alpha_5\Delta H_{\text{HA}^{3-}} - \alpha_6\Delta H_{\text{H}_2\text{A}^{2-}} - \alpha_7\Delta H_{\text{H}_3\text{A}^-} - \\ & - \alpha_8\Delta H_{\text{H}_4\text{A}} \} / \alpha_2, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект взаимодействия 0.01 М раствора ЭДДЯК с pH 6.1 и раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; $\Delta_{\text{dil}}H$ – тепловой эффект разведения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в растворе фонового электролита; α_2 – полнота протекания процесса (2); $\alpha_1\Delta H_{\text{CdA}^{2-}}$, $\alpha_5\Delta H_{\text{HA}^{3-}}$, $\alpha_6\Delta H_{\text{H}_2\text{A}^{2-}}$, $\alpha_7\Delta H_{\text{H}_3\text{A}^-}$ и $\alpha_8\Delta H_{\text{H}_4\text{A}}$ – поправки на тепловые эффекты процессов (1) и (5)–(8) соот-

ветственно. Значения $\Delta H_{\text{HA}^{3-}}$, $\Delta H_{\text{H}_2\text{A}^{2-}}$, $\Delta H_{\text{H}_3\text{A}^{-}}$, $\Delta H_{\text{H}_4\text{A}}$ и ΔH_{W} взяты из работ [14, 15].

Величины $\Delta H_{\text{CdA}^{2-}}$ и $\Delta H_{\text{CdHA}^{-}}$, рассчитанные по [16], приведены в табл. 2 при фиксированных значениях ионной силы в виде средних величин из четырех–шести опытов. Доверительный интервал оценивался по методу Стьюдента с доверительной вероятностью 0.95. Изменение энтальпии в процессах (1) и (2) при нулевой ионной силе рассчитывали по [7]. Здесь также приведены соответствующие данные для этилендиаминдисукцинатов цинка, кобальта(II) и никеля(II), найденные в нашей лаборатории ранее [17–19] с использованием аналогичной экспериментальной методики.

Видно, что экзотермичность тепловых эффектов образования с ростом ионной силы практически не изменяется для всех изученных комплексов. Тепловой эффект образования комплексов CdA^{2-} , ZnA^{2-} , CoA^{2-} и NiA^{2-} складывается, в основном, из вкладов процессов разрыва связей центрального иона с молекулами воды, вытеснения некоторого количества молекул воды из гидратных оболочек лиганда и образования связей между центральным ионом и лигандом. Экзотермичный тепловой эффект реакции указывает на то, что образование связей между центральным ионом и лигандом является энтальпийно выгодным процессом, величина ΔH которого компенсирует затраты тепла, необходимые на частичную десольватацию центрального атома и лиганда.

Резкое уменьшение экзотермичности при образовании протонированных комплексов (и даже смена знака теплового эффекта в случае комплексообразования кадмия и цинка) указывает на то, что при протонировании комплекса происходит ослабление связи металл–азот. Протонируется карбоксильный фрагмент лиганда, при этом присоединение протона к молекуле комплексоната приводит к размыканию соответствующего глицинатного цикла с понижением дентатности лиганда, а вместо протонированной ацетатной группы в координационную сферу металла входят молекулы воды.

Значительные положительные величины изменения энтропии в процессах образования комплексонатов кадмия, цинка, кобальта(II) и никеля(II) связаны с высвобождением большого количества молекул воды из гидратных оболочек исходных ионов, что существенно перекрывает эффект уменьшения числа частиц за счет собственно комплексообразования. При этом изменение энтропии для реакций образования комплексонатов цинка, кобальта и никеля в 1.3–1.4 раза

превышает соответствующую величину для комплексонатов кадмия. Это может быть объяснено тем, что ионы Cd^{2+} в водном растворе гидратированы значительно меньше, чем ионы Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} .

Сравнение термодинамических характеристик реакций образования кадмиевых комплексов ЭДДЯК с соответствующими данными [20] для ЭДТА показывает существенное уменьшение устойчивости этилендиаминдисукцинатных комплексов по сравнению с этилендиаминтетраацетатными (табл. 2). Это может быть объяснено заменой двух пятичленных глицинатных металлоциклов в комплексах ЭДТА на шестичленные β -аланинатные в комплексах ЭДДЯК. Подобное изменение термодинамических характеристик реакций образования кадмиевых комплексонатов наблюдается также и при увеличении размера хелатного цикла, образуемого алкилендиаминовым фрагментом комплексона при переходе от пятичленного в комплексах ЭДТА к шестичленному в комплексах триметилендиаминтетрауксусной [21] и 2-оксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной [22] кислотам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 416 с.
2. Порай-Кошиц М.А., Польшанова Т.Н. // Координац. химия. 1984. Т. 10. В. 6. С. 725.
3. Биологические аспекты координационной химии / Под ред. К.Б. Яцимирского. Киев: Наукова Думка, 1979. 265 с.
4. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 241 с.
5. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Логачева Н.В. // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 38. С. 2858.
6. Гридчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 10. С. 32.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
8. Горелов И.П., Самсонов А.П., Никольский В.М. и др. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 3. С. 663.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. 2-е изд. М.: Наука, 1964. 235 с.
10. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Литвиненко В.Э. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 5.
11. Васильев В.П., Козловский Е.В., Бородин В.А. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа. 1993. С. 106.

12. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
13. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 190 с.
14. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Теорет. методы описания свойств растворов. Иваново. ИХТИ, 1987. С. 81.
15. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 6. С. 740.
16. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
17. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Ривера Ф.А., Никольский В.М. // Там же. 2002. Т. 47. № 12. С. 2062.
18. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Никольский В.М., Лыткина Н.И. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 206.
19. Васильев В.П., Хоченкова Т.Б. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1697.
20. Васильев В.П., Бородин В.А., Фролов В.Ю. // Там же. 1991. Т. 36. № С. 2850.
21. Gridchin S.N. // J. Therm. Anal. Cal. 2007. V. 90. № 3. P. 951.
22. Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Пырзу Д.Ф. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 345.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.65; 535.37; 543

ОБРАЗОВАНИЕ ДИМЕРОВ И ЭКСИМЕРОВ НАЛИДИКСОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2009 г. А. В. Полищук, Э. Т. Карасева, Т. Б. Емелина, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: karasev@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 17.04.2008 г.

Исследовано влияние оптического возбуждения на димеризацию и эксимерообразование налидиксовой кислоты в водной среде в основном и возбужденном состояниях. Проведен квантово-химический расчет полной энергии мономеров и димеров. Измерены спектрально-люминесцентные характеристики пар молекул $nlqH$ и оценены изменения зарядов на атомах в основном и возбужденном состояниях.

Налидиксовая кислота ($nlqH$), применяемая в лечебных целях не одно десятилетие, – модельный объект при изучении фотохимического поведения соединений хинолонов в разных средах. Фотохимическому разложению $nlqH$ посвящен ряд работ [1–3]. Тем не менее, полной ясности в исследовании фотоиндуцированных химических процессов при облучении хинолонов малыми дозами УФ-света не достигнуто [3, 4]. Учитывая важность первичных фотохимических превращений для понимания природы явлений фотосенсибилизации и фототоксичности при применении хинолонов в лечебной практике, такие исследования актуальны.

Проведен анализ спектров поглощения и люминесценции в зависимости от степени протонизации. $nlqH$ существует в недиссоциированной форме при pH 1.6–3.6 и протонируется в сильно-кислой среде с образованием нафтиридиinium-катиона $nlqH_2^+$. Нормализованные спектры флуоресценции в водном растворе [1] имеют типичные асимметричные с длинноволновой стороны полосы с максимумами: 356 нм (pH 3.0, $nlqH$), 386 нм (pH 9.5, nlq^-) и 414 нм (pH – 2–3, $nlqH_2^+$) соответственно.

Нами [3] в водном растворе обнаружено одно-временное свечение нескольких центров люминесценции в более длинноволновой области, чем излучение, отнесенное к мономерным формам. В настоящей работе представлены результаты, указывающие на природу появления этих полос.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован коммерческий препарат налидиксовой кислоты фирмы “Sanofi–Aldrich” без дополнительной очистки. Исходный раствор $nlqH$ концентрации 1×10^{-3} М создавался путем растворения точной навески вещества в 100 мл

дистиллированной воды. Рабочие концентрации (2×10^{-4} М, 2×10^{-5} М) готовились последовательным разведением дистиллированной водой или растворами HCl (“х. ч.”). Спектры УФ-поглощения сняты на спектрофотометре СФ-256 УВИ (ЛОМО) в кварцевых кюветах ($l = 1$ см), спектры люминесценции – на спектрофлуориметре Varian. Источники возбуждения – ртутная лампа ДРШ-250, светофильтр УФС-6 ($\lambda = 366$ нм), бактерицидная лампа ($\lambda = 254$ нм), облучатель Biolink BLX-312 ($\lambda = 312$ нм). Интенсивность излучения УФ-источника 10^{16} – 10^{18} квант/(см² с). Времена жизни возбужденного состояния измерялись с использованием пикосекундного спектрометра (High Performance Fluorescence Lifetime Spectrometer FluorTime 200). Квантово-химический расчет модельных молекул $nlqH$ методом Хартри–Фока в базисе 6-31G проведен по программе “GAMESS”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены спектры возбуждения люминесценции (1, 2) $nlqH$ до облучения (кривые 1, 3) и после 60 мин облучения раствора УФ-светом с длиной волны 254 нм (кривые 2, 4). Спектр возбуждения $nlqH$ до облучения совпадает со спектром поглощения. Наиболее интенсивные компоненты в области 200–275 нм отнесены к полосам π -сопряженных систем: 220 нм – В-полосы поглощения бензольного кольца и 260–275 нм – К-полосы конъюгации сопряженных систем. Полосы с $\lambda_{\max} = 315$ и 332 нм отнесены к n – π^* -переходу. Положение максимума полосы люминесценции $\lambda = 356$ нм при pH 2.0 характерно для мономерной нейтральной формы $nlqH$ [1].

После УФ-облучения водного раствора $nlqH$ концентрации 2×10^{-5} М наблюдается спад интенсивности полос n – π^* -перехода и возникновение новой полосы в длинноволновой области (рис. 1,

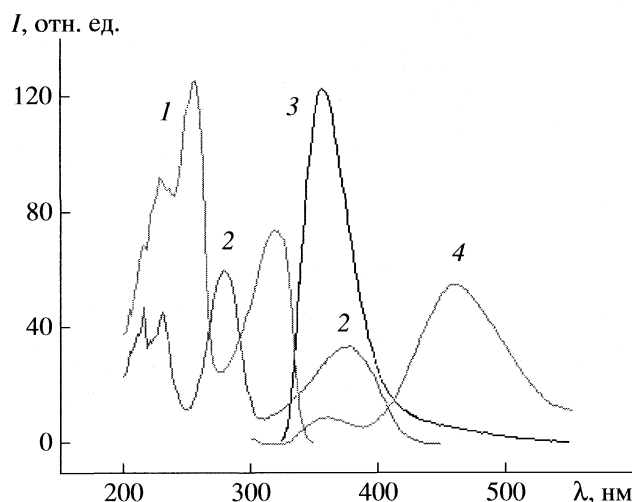


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (1, 2) и люминесценции (3, 4) nlqH в водном растворе до облучения (1, 3) и после 60 мин облучения (2, 4), $c = 2 \times 10^{-5}$ М, pH 2.

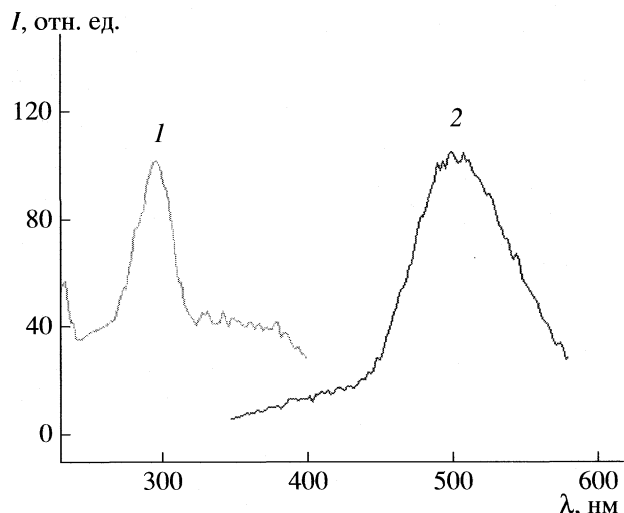
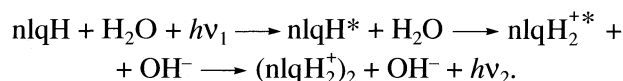


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) эксимера $(nlqH_2^+)^*$; $c = 2 \times 10^{-5}$ М.

кривая 2). Появление новой полосы с $\lambda_{\max} = 365$ нм в спектре поглощения и в спектре возбуждения nlqH при фотооблучении может быть связано с процессом ассоциации мономеров. Люминесценция характеризуется широкой полосой с $\lambda_{\max} = 463$ нм. Поскольку для мономерной формы nlq⁻ величина $\lambda_{\max}$ люминесценции равна 386 нм, а для nlqH⁺ значение $\lambda_{\max} = 414$ нм, в [3] предложено подобные изменения в спектрах отнести за счет димеризации nlqH при длительном УФ-облучении.

В данной работе впервые установлено, что при подкислении раствора и увеличении концентрации nlqH в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции (рис. 2) появляются новые полосы с $\lambda_{\text{возб}} = 296$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 500$ нм с аномально большим Stokesовым сдвигом ($13\,500 \text{ см}^{-1}$). Интенсивность полосы люминесценции относительно интенсивности люминесценции мономерной формы nlqH нарастает при возрастании концентрации люминофора в растворе. Эксимерная полоса люминесценции представляет собой широкую бесструктурную полосу, что характерно, для случаев, когда излучение происходит в неустойчивом состоянии.

В [3] представлены результаты квантово-химических расчетов методом Хартри–Фока модельных систем мономера и димера, в которых для упрощения системы заместители (группы CH_3 и C_2H_5) в молекуле nlqH заменены на протоны (H^+). Высказано предположение об агрегации (димеризации) nlqH как следствии поэтапного фотопревращения при участии молекул H_2O :



Представляло интерес при расчете вариантов взаимодействия мономеров nlqH в водном растворе исходить из экспериментальных значений межатомных расстояний и углов [5], включая все периферийные атомы.

При диффузии в водной среде молекулы nlqH при встрече могут взаимодействовать как путем образования межмолекулярных водородных связей с участием гетероатомов кислорода (рис. 3), так и через посредство π -систем ароматических колец (стэкинг-эффект) (рис. 4). Проведен квантово-химический расчет полных энергий мономеров nlqH, $nlqH_2^+$, димера $(nlqH)_2$ и эксимера $(nlqH)_2^*$ в основном и возбужденном состояниях (табл. 1). Учитывались варианты взаимодействия мономерных форм как через образование межмолекулярных связей атомов кислорода карбонильной и карбоксильной групп (рис. 3), так и по типу упаковки в виде стопок (рис. 4).

Из расчетов следует, что при димеризации на-лидиксовой кислоты основное участие в образовании ковалентной связи между мономерами при-

Таблица 1. Полные энергии ($-E$, Хартри) nlqH и $(nlqH)_2$ мономера (I) и димеров (II – димеризация по карбоксильной группе, III – по карбонильной и карбоксильной группам, IV – по π -сопряжению)

Состояние	I	II	III	IV
Основное	1589.07	1589.09	1589.98	1588.98
Возбужденное	1588.92	1589.02	1590.13	1588.93

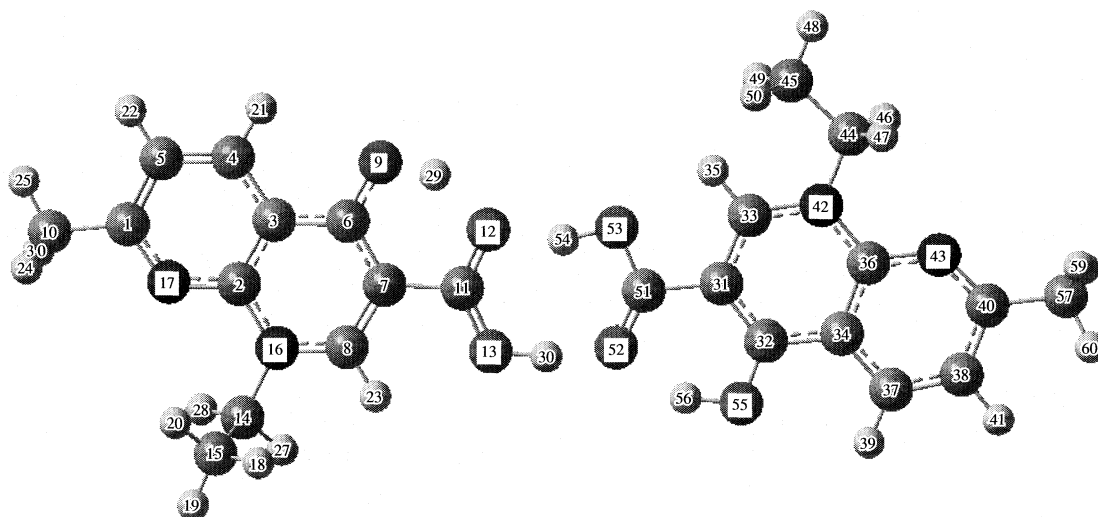


Рис. 3. Димер, образованный за счет связей $O-H \cdots O$ в $nlqH$.

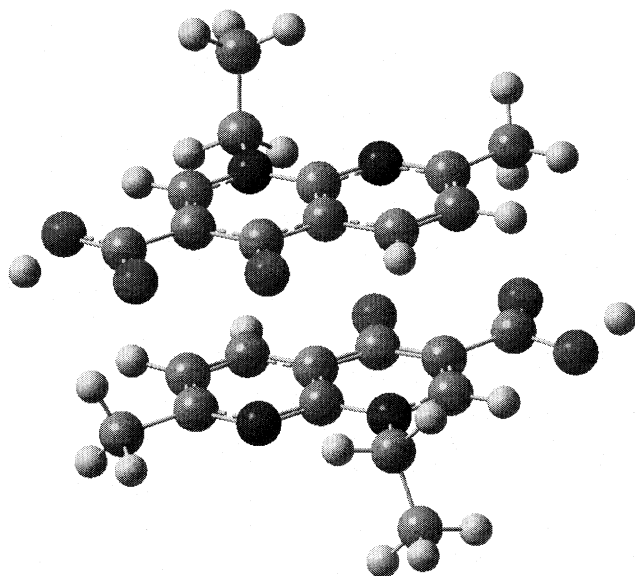


Рис. 4. Взаимодействия π -систем, объединяющих $nlqH$ в пары.

нимают три молекулярные орбитали (МО): $25a$, $37a$, $41a$, причем $25a$ имеет π -связывающий характер (рис. 5а), а характер МО $37a$ и $41a$ – σ -связывающий (рис. 5б). Остальные σ - и π -орбитали заметного участия в образовании ковалентной связи $(nlqH)_2$ не принимают.

Установлено, что в случае реализации схемы (рис. 3) при указанном способе контакта существует потенциальный минимум, соответствующий димеру. Расположение мономеров при этом почти копланарное, два контакта $O \cdots H$ осуществляются между группами – $COOH$. Полная энергия димера

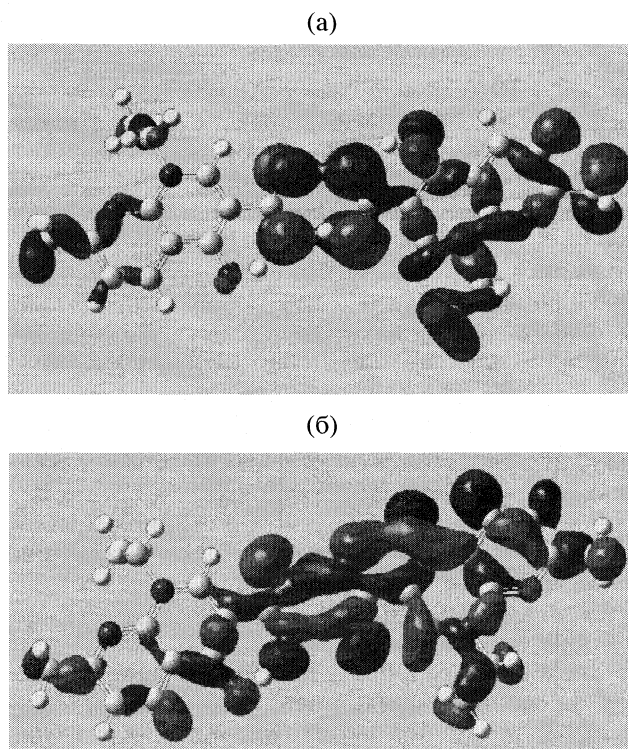


Рис. 5. Молекулярные орбитали, принимающие основное участие в образовании ковалентной связи (а – π -связывающая МО $25a$, б – σ -связывающая МО $41a$).

составляет -1589.0906 Хартри, а энергия двух мономеров при их сложении стремится к -1589.074 Хартри. Энергетический выигрыш при димерообразовании составляет величину ≈ 10 ккал/моль, что указывает на склонность $nlqH$ к димеризации в основном состоянии. При димеризации $nlqH_2^+$ через водородное связывание мономеров с участием атомов кис-

лорода карбонильной и карбоксильной групп полная энергия, равная -1589.7951 Хартри, еще более энергетически выгодна.

Рассчитан вариант димеризации через π -взаимодействия нафтиридиновых колец двух молекул nlqH . Проведен расчет полных энергий димеров, упакованных по типу (рис. 4) как в основном E_π , так и в возбужденном E_π^* состояниях для межслоевого расстояния $3.3 \text{ \AA}$ [5]. Величина E_π димера, равная -1588.9786 Хартри, и E_π^* эксимера, равная -1588.9286 Хартри, объединенных по типу сопряжения π -колец, также более выгодна, чем при сложении энергий двух мономеров или двух эксимеров $(\text{nlqH})_2^*$ (рис. 4).

По данным [6], время жизни возбужденного состояния τ мономерной формы nlqH описывается моноэкспоненциальной зависимостью и составляет величину 0.2 нс . В табл. 2 представлены результаты измерения времен жизни возбужденного состояния димера и эксимера.

Измерения τ проводились в максимумах полос люминесценции димера (463 нм) и эксимера (500 нм) при $\text{pH } 2.0$. Анализ суммарных кривых затухания времен жизни возбужденного состояния nlqH указывает на сложный характер зависимости $\tau_i = 2$ как результат наложения нескольких факторов, включая одновременное присутствие эксимерной и димерной форм. Как следует из данных табл. 2, процессы димеризации и эксимеризации nlqH сопровождаются значительным увеличением времен жизни возбужденного состояния $(\text{nlqH}_2^+)_2$ и $(\text{nlqH}_2^+)_2^*$. Получение индивидуальных значений τ обеих форм весьма затруднительно как из-за частичного перекрытия максимумов полос излучения 460 и 505 нм , так и влияния таких факторов, как различные расстояния миграции энергии и образования эксимерных состояний за счет вращения сегментов [6].

Проведен квантово-химический расчет возможности димеризации молекул nlqH и nlqH_2^+ в возбужденном состоянии. И в этом случае подтверждается возможность протекания фотохимической реакции эксимерообразования во время возбуждения. Расчет показал, что вариант межмолекулярного водородного связывания мономеров через атомы O9 карбонильной группы и O12 карбоксильной группы энергетически выгоден. Так, если полная энергия двух разъединенных мономеров имеет величину -1588.9242 Хартри, то при эксимерообразовании эта величина становится равной -1589.0237 Хартри. Полная энергия $(\text{nlqH})_2^*$ в возбужденном состоянии на 62 ккал/моль более энергетически выгодна, чем суммарная энергия двух мономеров в возбужденном состоянии.

Таблица 2. Предэкспоненциальные множители A_i и времена жизни возбужденного состояния nlqH (τ , нс)

A_1	τ_1	A_2	τ_2
Димер (460 нм , без облучения)			
1439	6.6	3551	1.3
Димер (460 нм , с облучением)			
3960	10.6	3315	2.9
Эксимер (530 нм)			
1066	6.5	5451	2.1

Таблица 3. Малликеновские заряды на атомах nlqH_2^+ в основном (I) и возбужденном (II) состояниях

Атом	I	II
C1	0.302	0.233
C2	0.718	0.841
C3	-0.161	-0.096
C4	-0.038	-0.117
C5	-0.249	-0.184
C6	0.565	0.486
C7	-0.338	-0.270
C8	0.361	0.287
C10	-0.477	-0.467
C11	0.949	0.934
C14	-0.090	-0.119
C15	-0.457	-0.455
O9	-0.756	-0.773
O12	-0.693	-0.683
O13	-0.661	-0.660
N16	-0.980	-0.978
N17	-0.633	-0.563

Малликеновские заряды на атомах протонированной формы nlqH_2^+ в основном и возбужденном состояниях (табл. 3) принимают разные значения. При переходе в возбужденное состояние заряды на атомах углерода ароматического кольца, сопряженного с атомами кислорода карбонильной и карбоксильной групп, снижаются в абсолютных величинах. Отрицательный заряд на атоме кислорода карбонильной группы возрастает. При этом на атомах кислорода карбоксильной группы происходит незначительное снижение величины отрицательного заряда.

Заряд на гетероатоме N16 практически не меняется, несмотря на некоторое возрастание отрицательного заряда на соседнем атоме углерода C14 этильного заместителя. Такие изменения зарядов на атомах (nlqH_2^+) – результат частичной де-

локализации электронной плотности от неподеленных пар электронов гетероатомов О и N в π -электронную систему.

Возрастание отрицательного заряда на атоме О9 карбонильной группы при переходе молекулы в возбужденное состояние позволяет сделать вывод, что наиболее вероятен вариант эксимерообразования $nlqN$ с участием атомов кислорода карбонильной и карбоксильной групп.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-91750 АФ-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pavez P., Toro-labbe A., Encinas M.V.* // Photochem. Photobiol. 2006. V. 82. P. 254.
2. *Park H.R., Park O.H., Lee H.Y. et al.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2003. V. 24. № 11. P. 1618.
3. *Полищук А.В., Казачек М.В., Карасева Э.Т., Карасев В.Е.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 1.
4. *Torniainen K., Tammelehto S., Ulvi V.* // Int. J. Pharmaceutics. 1996. V. 132. P. 53.
5. *Герасименко А.В., Полищук А.В., Волкова Л.М. и др.* // Координац. химия. 2008. Т. 34. № 1. С. 11.
6. *Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 579.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 536.66:541.8

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ АЦЕТОАЦЕТИЛ-
И 1,1'-БИС-(АЦЕТОАЦЕТИЛ)ФЕРРОЦЕНА В СМЕСЯХ ВОДА–
ПРОПАНОЛ И ВОДА–ИЗОПРОПАНОЛ

© 2009 г. Е. Е. Сергеев, П. В. Фабинский, В. А. Федоров

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: chem@sibstu.kts.ru

Поступила в редакцию 21.04.2008 г.

Изучена политермическая растворимость ацетоацетилферроцена и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена в водно-пропанольных и водно-изопропанольных растворителях различного состава. Установлено, что с увеличением содержания спиртов растворимость обоих производных возрастает, причем для ацетоацетилферроцена немного в большей степени, чем для 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена. Получено, что растворимости для одного и того же соединения в смесях вода–пропанол и вода–изопропанол при одинаковых содержаниях спиртов практически одинаковы. При анализе логарифмических зависимостей растворимости от молярной концентрации спиртов предположено наличие двух механизмов растворения – пустотного и сольватационного. Показано, что термодинамические характеристики процессов растворения, рассчитанные по температурной зависимости растворимости, подтверждают сделанные предположения.

В [1, 2] нами изучена политермическая растворимость ацетоацетил- и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена (асасFec и bis-асасFec) в водно-метанольных и водно-этанольных растворах. В настоящей работе определена растворимость этих же соединений в смесях вода–пропанол и вода–изопропанол в широком диапазоне температур (15–55°C) и составов смешанных водно-спиртовых растворителей (СР). Необходимость в получении таких данных обусловлена все более широким вовлечением спиртов в состав топливных композиций совместно с антидетонационными присадками на основе производных ферроцена [3], а также возможностью более широкого выбора природы и составов растворителей в синтезе внутрикомплексных соединений с участием таких лигандов. Термодинамика процессов растворения изученных соединений в СР представляет существенный интерес для теории растворов неэлектролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ацетоацетил- и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена, их идентификация приведены в работе [1]. Пропиловые спирты очищали по стандартной методике [4]. Методика по определению растворимости дана в [1, 2]. Полученные данные в виде логарифмов растворимости асасFec и bis-асасFec ($-\lg S$, S – растворимость, моль/л) представлены в табл. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным табл. 1 и 2 с увеличением содержания спиртов (пропанола и изопропанола) растворимость асасFec и bis-асасFec возрастает. При этом данные по растворимости для одного и того же производного ферроцена весьма близки для водно-пропанольных и водно-изопропанольных растворов. Однако растворимость асасFec несколько выше в сравнении с bis-асасFec при прочих равных условиях.

Следует отметить наличие линейных корреляций (с высоким коэффициентом $r \geq 0.99$) между логарифмами растворимости обоих производных ($-\lg S$) при всех температурах и составах СР. Как и ранее [1, 2], строились зависимости $\lg S_{t+10^\circ\text{C}} - \lg S_{t^\circ\text{C}}$ для обоих производных, которые также оказались линейными с высокими коэффициентами корреляции.

В работах [1, 2] отмечается, что наибольшие изменения в свойствах бинарных водно-органических (в том числе и водно-спиртовых) растворах наблюдаются в области небольших содержаний органического компонента, что, естественно, должно отразиться и на растворимости изученных соединений. Поэтому изучена более подробно политермическая растворимость асасFec и bis-асасFec при содержании пропанола и изопропанола от нуля до 0.004–0.006 мол. доли. Эти данные в виде зависимостей $\Delta \lg S$ (разность в значениях логарифмов растворимостей в СР и воде) от N_2 (мол. доли спиртов) приведены на рис. 1. Такая же ситуация наблюдалась в системах вода–метанол и вода–этанол [1, 2].

Таблица 1. Растворимость асacFec и bis-acacFec ($-\lg S \pm 0.02$) при различных температурах и концентрациях пропанола

N ₂ , мол. доли	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
	асacFec					bis-acacFec				
0.004	4.09	3.68	3.32	3.00	2.70	4.19	3.79	3.37	3.00	2.64
0.007	4.05	3.65	3.30	2.99	2.69	4.13	3.74	3.32	2.96	2.60
0.014	4.06	3.66	3.31	2.99	2.69	4.11	3.72	3.31	2.94	2.59
0.027	4.07	3.67	3.32	2.98	2.68	4.15	3.73	3.32	2.94	2.58
0.069	3.90	3.53	3.18	2.85	2.53	4.07	3.66	3.25	2.88	2.50
0.114	3.81	3.44	3.09	2.74	2.45	3.97	3.58	3.16	2.77	2.41
0.166	3.69	3.28	2.91	2.59	2.28	3.88	3.43	3.03	2.64	2.30
0.230	3.49	3.11	2.69	2.35	1.99	3.63	3.25	2.77	2.38	2.02
0.310	3.23	2.79	2.35	1.97	1.62	3.37	2.93	2.49	2.09	1.74
0.411	2.95	2.48	2.07	1.70	1.35	3.08	2.62	2.21	1.83	1.48
0.545	2.58	2.14	1.70	1.33	0.99	2.74	2.32	1.94	1.56	1.21
0.729	2.31	1.83	1.41	1.05	0.71	2.48	2.06	1.67	1.26	0.89

Таблица 2. Растворимость ($-\lg S \pm 0.02$) асacFec и bis-acacFec при различных температурах и концентрациях изопропанола

N ₂ , мол. доли	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
	асacFec					bis-acacFec				
0.004	4.09	3.68	3.32	3.00	2.70	4.19	3.79	3.37	3.01	2.64
0.008	4.05	3.65	3.30	2.99	2.69	4.12	3.73	3.32	2.95	2.60
0.016	4.06	3.69	3.32	2.99	2.69	4.11	3.72	3.31	2.94	2.59
0.032	4.07	3.70	3.34	3.00	2.69	4.14	3.73	3.32	2.94	2.59
0.069	3.94	3.56	3.21	2.87	2.56	4.09	3.65	3.25	2.87	2.51
0.114	3.84	3.46	3.11	2.77	2.47	3.99	3.54	3.15	2.77	2.43
0.166	3.73	3.31	2.94	2.61	2.30	3.88	3.45	3.05	2.67	2.32
0.230	3.53	3.15	2.72	2.38	2.01	3.61	3.18	2.78	2.40	2.05
0.310	3.27	2.82	2.38	1.98	1.64	3.31	2.89	2.49	2.11	1.76
0.411	2.98	2.51	2.09	1.72	1.38	3.04	2.62	2.22	1.86	1.51
0.545	2.61	2.16	1.73	1.35	1.02	2.75	2.34	1.96	1.59	1.25
0.729	2.34	1.87	1.44	1.07	0.73	2.51	2.09	1.69	1.29	0.93

Как и в работах [1, 2], следует отметить наличие максимума на рассматриваемых зависимостях, положение которого не зависит от природы спирта. Но с повышением температуры они становятся положе и при 45 и 55°C исчезают. Минимум на этих зависимостях проявляется для асacFec, причем он размыт, и глубина его почти не зависит от природы спирта. Для bis-acacFec минимум только намечается. Наличие экстремумов можно связать со структурными изменениями воды под воздействием температуры.

Обычно изменения растворимости малорастворимых соединений и термодинамических характеристик их растворения в СР обсуждают в за-

висимости от N_2 корастворителя. Однако интересную информацию дает анализ зависимостей $\Delta \lg S - \lg c_2$, где c_2 – молярная концентрация спирта. На рис. 2 представлены эти зависимости при 25°C, при остальных температурах они имеют аналогичный вид. Графически эти зависимости состоят из двух почти линейных участков: первый практически параллельный оси абсцисс до $\lg c_2 \sim 0.7-0.8$ ($c_2 \sim 9$ моль/л) и второй – выше $\lg c_2 - 0.8$, соответствующий возрастанию $\Delta \lg S$ с угловым коэффициентом ~ 6 . Отметим также, что зависимости $\Delta \lg S - \lg c_1$, где c_1 – также молярная концентрация воды, тоже линейны на участке $\lg c_1 > 1.0$ (т.е. $c_1 \sim 10$ моль/л) с угловым коэффициентом ~ 2 .

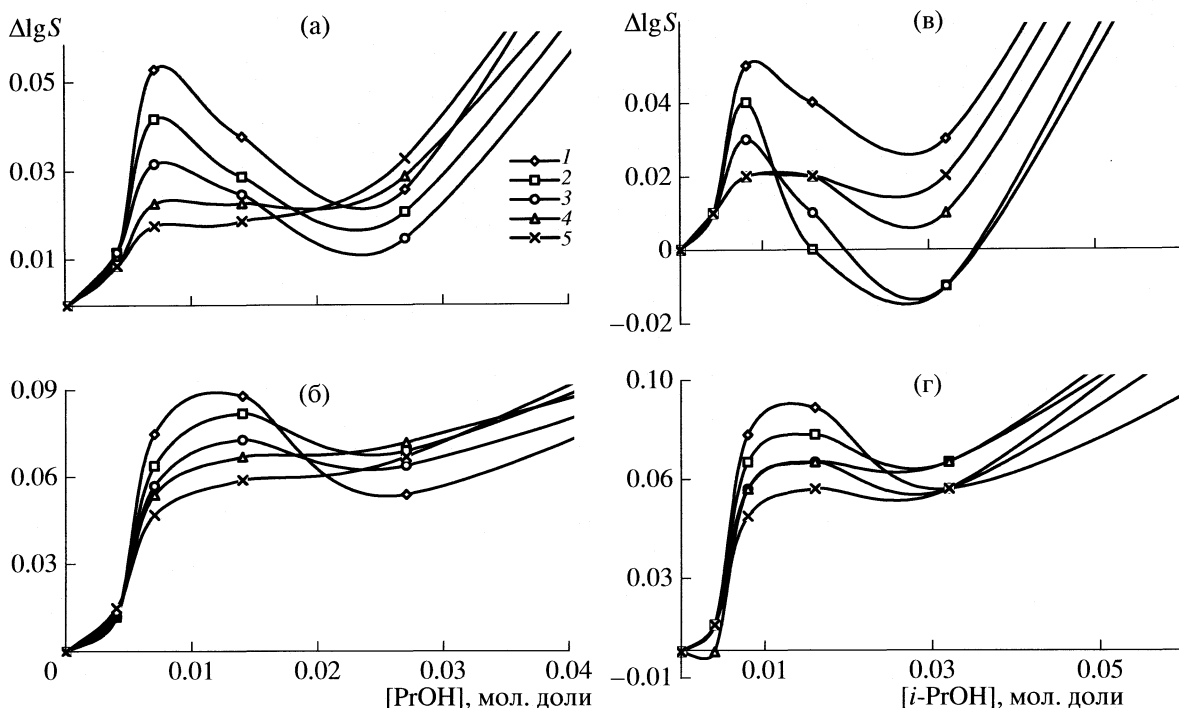


Рис. 1. Зависимости $\Delta \lg S$ от концентрации пропанола (а, б) и изопропанола (в, г) для процесса растворения асacFes (а, в) и bis-асacFes (б, г) в СР при 15 (1), 25 (2), 35 (3), 45 (4) и 55°C (5).

Точки пересечения этих зависимостей практически не зависят от температуры и природы спирта и одинаковые для обоих производных ферроцена. В точке пересечения молярные концентрации спирта и воды практически равны, $c_2 = c_1 \approx 9$ –10 моль/л.

Такую картину можно связать с различным механизмом растворения производных ферроцена. При $\lg c_2 \leq 0.8$ –0.9 растворение идет по пустотному механизму [5, 6], происходит заполнение полостей в структуре СР (структура которого, как отмечалось выше, в этой области определяется структурой воды). В случае, если величина $\lg c_2 > 1.0$ структура воды полностью разрушается с переходом преимущественно к структуре спирта и механизм растворения становится сольватационным, т.е. растворение идет с внедрением асacFes и bis-асacFes в структуру СР, богатого спиртом.

Увеличение температуры во всех случаях приводит к повышению растворимости асacFes и bis-асacFes, что свидетельствует об эндотермическом характере процесса растворения. По температурной зависимости $\lg S$ с использованием уравнения изобары Вант-Гоффа оценены изменения энтальпии растворения. Зависимости $\lg S - 1/T$ линейные с коэффициентами линейной корреляции $r > 0.99$. При этом наблюдается независимость величины $\Delta_{tr}(\Delta H^\circ)$ от температуры и равенство $\Delta C_p^\circ = 0$. Однако следует отметить большую коррелированность значений $\Delta_{tr}(\Delta H^\circ)$ и $\Delta_{tr}(\Delta T\Delta S^\circ)$, что

не позволяет однозначно судить о том, что $\Delta_{tr}(\Delta H^\circ) = \text{const}$ и $\Delta C_p^\circ = 0$.

На рис. 3 приведены изменение энтальпийного и энтропийного вкладов при переносе изучаемых соединений из СР конкретного состава в воду ($\Delta_{tr}(\Delta H^\circ)$, $\Delta_{tr}(\Delta T\Delta S^\circ)$) в зависимости от $\lg c_2$, которые, на наш взгляд, подтверждают предположение о различных механизмах растворения до и после точки пересечения обсуждаемых прямых (рис. 2). До $c_2 \sim 10$ моль/л величины $\Delta_{tr}(\Delta H^\circ)$ и $\Delta_{tr}(\Delta T\Delta S^\circ)$ мало зависят от N_2 ; размещение молекул

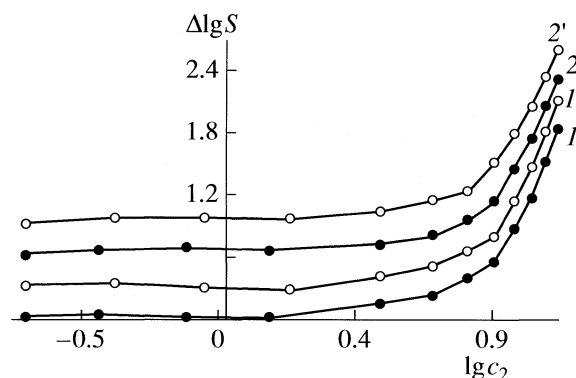


Рис. 2. Зависимости $\Delta \lg S$ от $\lg c_2$ для процесса растворения асacFes (1, 1') и bis-асacFes (2, 2') при 25°C в PrOH и i-PrOH соответственно (каждая последующая кривая смещена по оси ординат на 0.3 ед.).

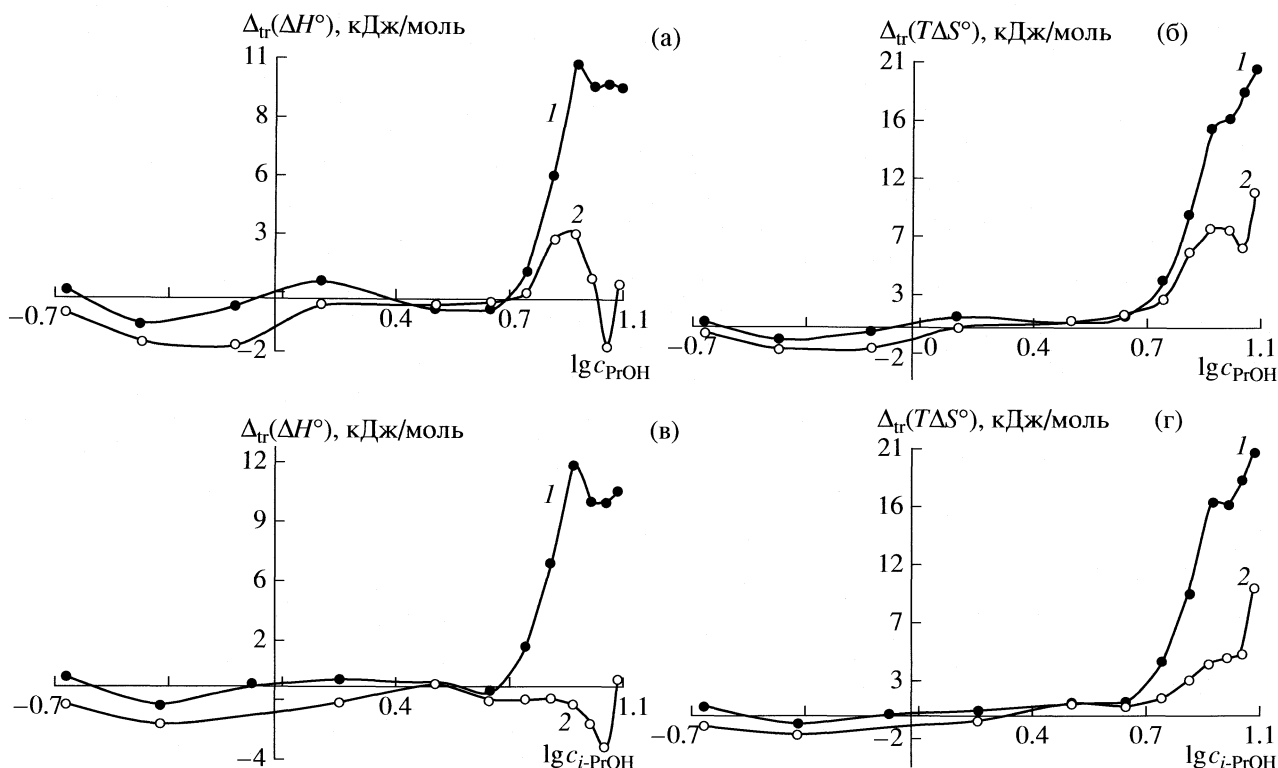


Рис. 3. Зависимости $\Delta_{tr}(\Delta H^\circ)$ и $\Delta_{tr}(T\Delta S^\circ)$ растворения от $\lg c_{PrOH}$ (а, б) и $\lg c_{i-PrOH}$ (в, г) для асacFес (1) и bis-acacFес (2) в СР.

растворяемого вещества идет по полостям, не занятым гидрофобными фрагментами молекул спиртов. При $c_2 > 10$ моль/л резкое возрастание значения $\Delta_{tr}(\Delta H^\circ)$ связано, по-видимому, с повышением энергетических затрат на образование полости. Но вклад энтропийного слагаемого намного выше энтальпийного, что и обуславливает рост растворимости.

Величины $\Delta_{tr}(\Delta H^\circ)$ для водно-пропанольных и водно-изопропанольных растворителей при содержании спиртов от 0 до 0.15–0.20 мол. доли практически не зависят от концентрации и природы спиртов. Это можно связать с тем, что растворы обоих производных ферроцена в этом случае ведут себя как идеальные. Тогда усредненные значения $\Delta_{tr}(\Delta H^\circ)$, согласно уравнению Шредера, можно приравнять к теплотам плавления $\Delta_{пл}H^\circ$. Соответствующие значения $\Delta_{пл}H^\circ = 62.45 \pm 0.57$ кДж/моль получаем для асacFес и $\Delta_{пл}H^\circ = 70.38 \pm 0.76$ кДж/моль – bis-acacFес. По этим данным можно оценить изменение энтропии как $\Delta_{пл}S^\circ = \Delta_{пл}H^\circ/T_{пл}$ при плавлении соответствующих соединений $\Delta_{пл}S^\circ = 169.24$ Дж/(моль К) для асacFес и $\Delta_{пл}S^\circ = 169.18$ Дж/(моль К) для bis-acacFес.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (код проекта 18G002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Е.Е., Фабинский П.В., Поляков Б.В., Федоров В.А. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 747.
2. Сергеев Е.Е., Фабинский П.В., Федоров В.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1204.
3. Бакалейник А.М., Воронин С.М., Демьяненко Е.А. и др. Добавка к бензину, топливная композиция: Пат. 2129141 Россия // Б.И. 1999. № 11. С. 378.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во Иностран. лит., 1958. 518 с.
5. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
6. Крестов Г.А., Виноградов В.М., Кесслер Ю.М. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 264 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.132.4

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОНОВОГО АНИОНА НА БУФЕРНУЮ ЕМКОСТЬ ГЛИЦИНСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ

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

*Воронежский государственный университет**E-mail: dov@chem.vsu.ru*

Поступила в редакцию 21.04.2008 г.

Проведено исследование буферных свойств ацетатных, сульфатных и хлоридных глицинсодержащих электролитов никелирования. Показано, что различные формы аминокислоты и анионы фона действуют в растворе как две буферные системы, связанные через конкурентное комплексообразование. Установлено, что буферная емкость раствора при этом является результатом совместного действия этих систем. Показано, что вклад каждой из них определяется, с одной стороны, ее абсолютной концентрацией в растворе, а с другой – изменением этой концентрации при добавлении ионов H^+ или OH^- .

Электросинтез многих химических продуктов возможен только при определенных значениях кислотности раствора. В таких случаях для поддержания постоянства pH в раствор вводят вещества, обладающие буферными свойствами. Проблема подбора эффективных буферных добавок актуальна и для электролитов никелирования [1–3]. В 1967 г. Н.Т. Кудрявцев с сотрудниками [1] предложили электролит, содержащий вместо борной α -аминоуксусную кислоту (глицин), буферная емкость которого в интервале pH 2.5 .. 6.5 на порядок превышала емкость электролита Уоттса. В [4] показано, что буферные свойства глицинсодержащих электролитов никелирования улучшаются с ростом концентрации аминокислоты, и при $c_{Hgly} > 6c_{Ni^{2+}}$ у них появляется новая область высокого буферного действия – при pH 9–10. Часто помимо основных компонентов растворы никелирования содержат фоновые соли, чьей основной задачей является увеличение электропроводности и поддержание постоянной ионной силы. Вместе с тем, анионы фона также могут обладать буферными свойствами, изменяя области pH наиболее эффективного буферного действия глицинсодержащих электролитов и его силу. Поэтому целью данного исследования являлось установление влияния природы фонового аниона на буферную емкость электролитов никелирования, содержащих глицин.

вые анионы символов “L⁻”). Концентрацию фона выбирали таким образом, чтобы ионная сила раствора была постоянна и равна 2:

$$\begin{aligned} c_{Cl^-} &= c_{Ac^-} = (2 - c_{Hgly}); \\ c_{SO_4^{2-}} &= (1/3)(2 - c_{Hgly}). \end{aligned} \quad (1)$$

Использовали также сульфатный и ацетатный электролиты, не содержащие аминокислоты, и ацетатные растворы с переменными концентрациями глицина и ацетата. Растворы готовили из реактивов квалификации “х. ч.” и “ч. д. а.” на би-дистиллированной воде.

Потенциометрическое титрование точного объема исследуемых электролитов (20.0 мл) осуществляли в ячейке, снабженной магнитной мешалкой. В качестве титрантов применяли 1.0 М растворы NaOH или HCl. Для измерения pH использовали универсальный иономер ЭВ-74 (точность ± 5 мВ). Перед снятием каждой кривой титрования электродную систему калибровали по стандартным растворам для pH-метрии. Типичные кривые потенциометрического титрования представлены на рис. 1.

Буферную емкость β (моль/м³) исследуемых растворов в зависимости от pH находили по кривым титрования, используя формулу:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований выбраны электролиты, содержащие 0.08 моль/л $NiCl_2$; глицин (Hgly) и одну из солей NaCl, Na_2SO_4 или CH_3COONa (NaAc) в качестве фона (далее будем обозначать все фоно-

$$\beta = \frac{c_T V_T}{V_{ал} \Delta pH} \times 10^3, \quad (2)$$

где c_T и V_T – концентрация раствора титранта и его объем; $V_{ал}$ – аликвота исследуемого электролита. Влияние природы фонового аниона на буферную емкость устанавливали также по измене-

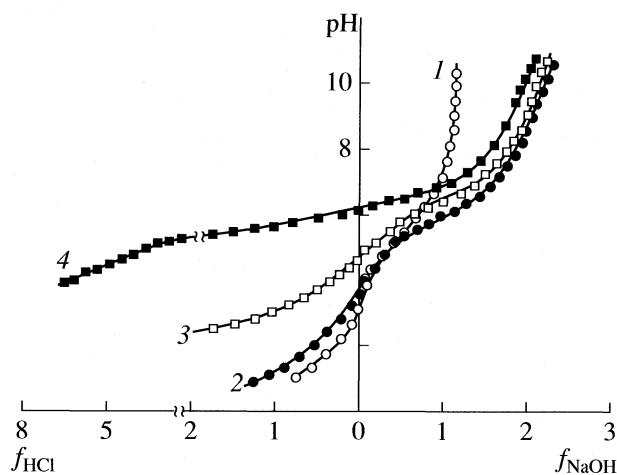


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования электролитов никелирования состава 0.08 моль/л $\text{NiCl}_2 + 0.20$ моль/л $\text{HGly} + x$ моль/л NaL : 1 – электролит без фона, 2 – хлоридный, 3 – сульфатный, 4 – ацетатный ($f_T = n_T/n_{\text{HGly}}$).

нию кислотности раствора при добавлении 1.0 мл титранта:

$$\beta_{\text{OH}^-} = 50/\Delta\text{pH}, \quad \beta_{\text{H}^+} = -50/\Delta\text{pH}. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В [4] нами показано, что электролиты, содержащие 0.08 моль/л NiCl_2 и 0.20 моль/л HGly , про-

являют буферное действие в кислых (pH 2–3) и близких к нейтральным ($\text{pH} \approx 6$) средах. Введение в эти электролиты различных фоновых солей приводит к некоторым изменениям зависимостей их буферной емкости от pH (рис. 2). Первый максимум (в кислой среде) сохраняется, причем его положение и величина практически не зависят от природы фонового аниона. Широкий максимум β в нейтральной области смещается в сторону больших pH при переходе от растворов без фона к ацетатным электролитам; значение β_{max} при этом увеличивается (табл. 1). Помимо указанных, на кривых $\beta - \text{pH}$ для сульфатного и ацетатного электролитов имеются и дополнительные максимумы при $\text{pH} \approx 2$ и $\text{pH} \approx 5$ соответственно. Буферная емкость всех изученных систем в щелочных средах ($\text{pH} > 9$) невелика и не зависит от анионного состава раствора.

Для выяснения природы дополнительных максимумов на кривых $\beta - \text{pH}$ определены зависимости буферной емкости сульфатного и ацетатного растворов, не содержащих глицина (рис. 3). Найдено, что сульфатный электролит имеет максимальную буферную емкость при $\text{pH} \approx 2$, ацетатный – при $\text{pH} \approx 5$, т.е. в областях pH , отвечающих дополнительным максимумам на соответствующих кривых, изображенных на рис. 2.

Прослежено совместное влияние концентрации аминокислоты и природы фонового аниона на буферную емкость растворов состава 0.08 моль/л $\text{NiCl}_2 + x$ моль/л $\text{HGly} + (1/n)(2 - x)$ моль/л NaL по

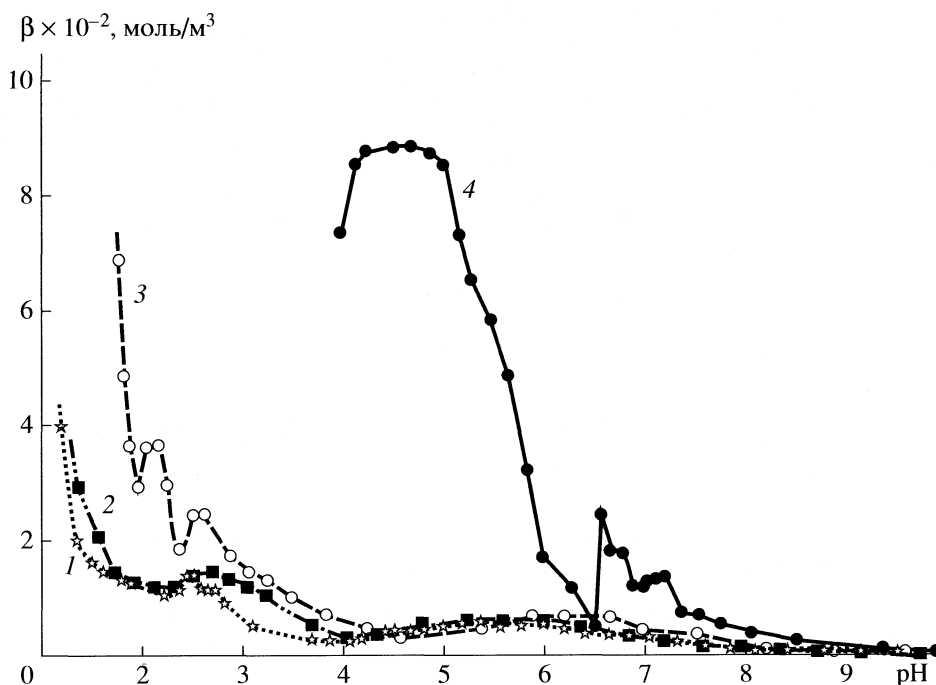


Рис. 2. Зависимости буферной емкости электролитов никелирования состава 0.08 моль/л $\text{NiCl}_2 + 0.20$ моль/л $\text{HGly} + x$ моль/л NaL от их кислотности. Обозначения см. рис. 1.

отношению к щелочи и кислоте. Для исследования выбраны такие концентрации аминокислоты, чтобы соотношение концентраций $c_{\text{Ni}^{2+}} : c_{\text{HGly}}$ составило: 1 (0.02 моль/л), >1 (0.20 моль/л) или $\gg 1$ (0.50 моль/л). Результаты представлены в табл. 2. Из ее анализа следует, что изменение анионного состава раствора сказывается, прежде всего, на собственном значении его pH (pH_0): в хлоридных и сульфатных электролитах оно находится в пределах 3.6–4.7, а в ацетатных – в интервале 5.7–6.4. При этом рост концентрации аминокислоты в хлоридном растворе вызывает увеличение pH_0 , а в сульфатном и ацетатном – его снижение. Природа фонового аниона оказывает влияние также и на буферные свойства раствора. При каждой из выбранных концентраций глицина значения β_{H^+} и β_{OH^-} возрастают в следующих рядах:

$$\beta_{\text{H}^+}: \text{SO}_4^{2-} \leq \text{Cl}^- < \text{без фона}, \text{Ac}^-,$$

$$\beta_{\text{OH}^-}: \text{без фона} < \text{SO}_4^{2-} \leq \text{Cl}^-, \text{Ac}^-.$$

Увеличение содержания глицина во всех исследованных системах, за исключением ацетатной, приводит к пропорциональному росту величин β_{H^+} и β_{OH^-} ; в ацетатных электролитах эта пропорциональность нарушается. В то же время, следует отметить, что во всех случаях $\beta_{\text{H}^+} > \beta_{\text{OH}^-}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глицинсодержащие электролиты никелирования с различной природой фонового аниона представляют собой сложные системы, состав которых определяется большим числом ионных равновесий с участием всех компонентов (табл. 3). Причины возникновения максимумов на кривой $\beta - \text{pH}$ для раствора никелирования состава 0.08 моль/л $\text{NiCl}_2 + 0.20$ моль/л HGly подробно обсуждались в [4], и было показано, что их наличие связано с реализацией равновесий с участием различных форм аминокислоты. Первый из них отвечает равенству концентраций H_2Gly^+ и $\text{HGly}^\pm$ при $\text{pH}_1^{\text{max}} = -\text{p}K_2 = 2.35$, а второй – равенству долей $[\text{HGly}^\pm] = [\text{Gly}^-]$, которое, при выбранной концентрации глицина, имеет место при $\text{pH}_2^{\text{max}} \approx -\text{p}K_1 - \lg(1 + [\text{Gly}^-]/[\text{Gly}']) \approx 6$. Здесь $[\text{Gly}']$ и $[\text{Gly}']$ – концентрации свободных и закомплексованных анионов глицина соответственно:

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

Сопоставление зависимостей, изображенных на рис. 1, с распределительными диаграммами для глицина, построенными на основании стандарт-

Таблица 1. Влияние природы фонового аниона на положение и величину второго максимума буферной емкости электролитов состава 0.08 моль/л $\text{NiCl}_2 + x$ моль/л $\text{HGly} + (1/n)(2-x)$ моль/л NaL

Электролит	pH_{max}	β_{max}
Без фона	5.64	67.9
Хлоридный	5.58	65.4
Сульфатный	6.20	70.3
Ацетатный	6.70	244.6

Таблица 2. Собственное значение pH и буферная емкость глицинсодержащих электролитов никелирования состава 0.08 моль/л $\text{NiCl}_2 + x$ моль/л $\text{HGly} + 1/n(2-x)$ моль/л NaL по отношению к щелочи и кислоте

$c_{\text{HGly}},$ моль/л	pH_0	$\beta_{\text{H}^+},$ моль/м ³	$\beta_{\text{OH}^-},$ моль/м ³	pH_0	$\beta_{\text{H}^+},$ моль/м ³	$\beta_{\text{OH}^-},$ моль/м ³
	Без фона			Хлоридный		
0.02	4.01	22.5	4.2	3.66	12.7	6.9
0.20	4.01	55.4	22.4	3.74	48.5	36.8
0.50	4.01	97.8	54.4	4.01	94.7	75.3
	Сульфатный			Ацетатный		
0.02	4.70	18.1	9.3	6.40	79.6	39.9
0.20	4.33	46.4	33.6	5.93	330.2	158.8
0.50	4.35	77.2	57.6	5.73	419.4	215.3

ного термодинамического анализа ионных равновесий [7] в исследуемых системах (рис. 4), показывает, что и при введении в раствор фоновых солей природа этих максимумов остается неизменной. Так, максимум β при pH 6–7 по-прежнему отвеча-

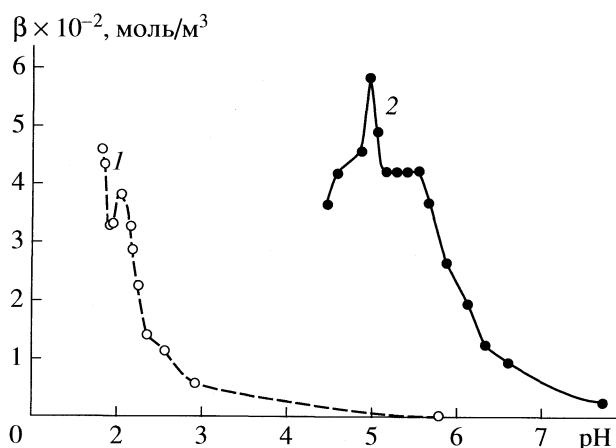


Рис. 3. Зависимости буферной емкости электролитов состава 0.08 моль/л $\text{NiCl}_2 + 0.60$ моль/л Na_2SO_4 (1) и 0.08 моль/л $\text{NiCl}_2 + 1.80$ моль/л NaAc (2) от их кислотности.

Таблица 3. Константы ионных равновесий ($I = 0$) в электролитах никелирования с различной природой фона [5, 6]

Равновесие	$\lg K$	Равновесие	$\lg K$
$\text{H}^+ + \text{Gly}^- \rightleftharpoons \text{HGly}^\pm$	9.78	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly}^- \rightleftharpoons [\text{NiGly}]^+$	6.16
$\text{H}^+ + \text{HGly}^\pm \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Gly}^+$	2.36	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Gly}^- \rightleftharpoons [\text{NiGly}_2]^0$	11.11
$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HCl}$	-7.00	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{Gly}^- \rightleftharpoons [\text{NiGly}_3]^-$	14.43
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	-3.00	$\text{Ni}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{NiCl}]^+$	-0.69
$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$	1.92	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{NiCl}_2]^0$	-1.89
$\text{H}^+ + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{HAc}$	4.76	$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{NiSO}_4]^0$	2.32
		$\text{Ni}^{2+} + \text{Ac}^- \rightleftharpoons [\text{NiAc}]^+$	1.43
		$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Ac}^- \rightleftharpoons [\text{NiAc}_2]^0$	2.12

ет равенству концентраций $\text{HGly}^\pm$ и Gly^- . При этом изменение pH_2^{max} при переходе от бесфоновых электролитов к растворам с фоном обусловлено, с одной стороны, изменением констант равновесий при росте ионной силы, а с другой – увеличением концентрации свободного глицина $[\text{Gly}^-]$ за счет уменьшения доли глицинатных комплексов никеля (табл. 4). Чем более прочными являются комплексы $[\text{NiL}_m]^{2-m}$, и чем выше концентрация фонового электролита, тем ниже $[\text{Gly}^-]$, и тем сильнее смещается второй максимум буферной емкости по оси pH.

Таким образом, анионы фона влияют на положение второго максимума β , связанного с реализацией равновесия между цвиттер-ионом и анионом аминокислоты, через конкурентное комплексообразование. В кислых средах и глицин, и анионы фона находятся в протонированных формах, которые не участвуют в образовании ком-

плексов. Этим и объясняется практическое отсутствие влияния анионного состава электролита на величину и положение первого максимума буферной емкости.

Вместе с тем, анионы фона и сами могут выступать в роли компонентов буферных систем. На это указывает появление дополнительных максимумов на кривых $\beta - \text{pH}$ для сульфатных и ацетатных растворов (рис. 2, 3). Сопоставление данных этих рисунков с рассчитанными полями преобладания для анионов фона разной природы (рис. 5) показывает, что наблюдаемые максимумы β отвечают равенствам долей $x_{\text{HSO}_4^-} = x_{\text{SO}_4^{2-}}$ ($\text{pH} \approx 2$) и $x_{\text{HAc}} = x_{\text{Ac}^-}$ ($\text{pH} \approx 5$) соответственно.

Таким образом, с точки зрения буферного действия, в глицинсодержащих электролитах никелирования с различной природой фонового аниона имеется две системы. Первую из них составляют катион (H_2Gly^+), цвиттер-ион ($\text{HGly}^\pm$) и анион

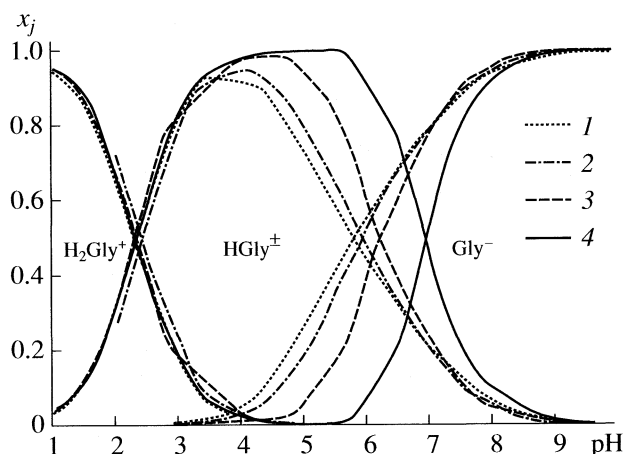


Рис. 4. Распределительные диаграммы для различных форм глицина в электролитах никелирования состава 0.08 моль/л NiCl_2 + 0.20 моль/л HGly + x моль/л NaL . Обозначения см. рис. 1.

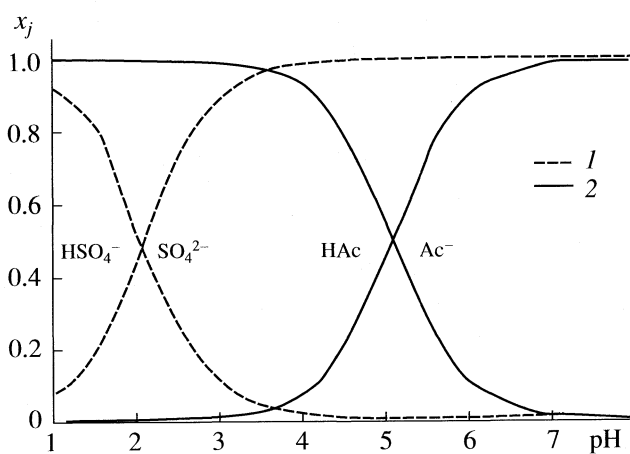


Рис. 5. Распределительные диаграммы для различных фоновых анионов в растворах состава 0.08 моль/л NiCl_2 + 0.60 моль/л Na_2SO_4 (1) и 0.08 моль/л NiCl_2 + 1.80 моль/л NaAc (2).

(Gly⁻) аминокислоты, а вторую – анионы фона L⁻ и соответствующие им кислоты HL. В каком же соотношении находятся между собой эти системы? Ответить на этот вопрос помогает анализ данных по совместному влиянию концентрации глицина и природы фонового аниона, представленных в табл. 2.

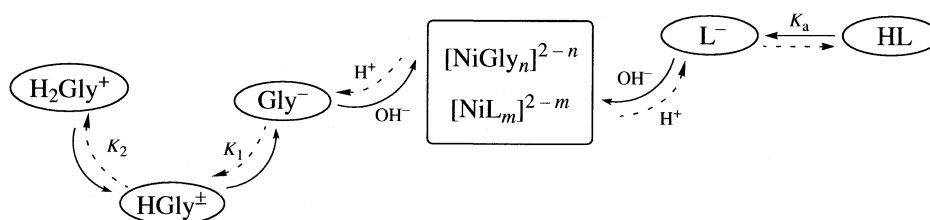
Согласно уравнению Гендерсона–Хассельбаха, вещество обладает максимальным буферным действием в области pH = pK ± 1, т.е. когда соотношение концентраций протонированной и депротонированной форм не превышает 10 [8]. Собственные значения pH (pH₀) для хлоридных и сульфатных электролитов таковы, что фон практически полностью существует в виде анионов, и не проявляет буферных свойств. В этом случае буферная емкость таких электролитов полностью определяется равновесиями с участием аминокислоты, с чем и связана наблюдаемая пропорциональность между β_{H⁺}, β_{OH⁻} и c_{HGly}. Иначе обстоит дело с ацетатными растворами: pH₀ для них лежит в пределах 5.7–6.4. В этой области pH происходит существенное изменение не только долей x_{H₂Gly[±]}, x_{HGly[±]}, но и x_{HAc}, x_{Ac⁻}. В результате буферная емкость ацетатных электролитов никелирования на порядок превышает аналогичные величины для других растворов и нелинейно зависит от c_{HGly}.

Таким образом, буферные свойства глицинсодержащих электролитов никелирования с различной природой фона являются результатом совместного действия двух буферных систем. Одна из них – глицин, вторая – сопряженная пара L⁻/HL. Эти две системы связаны между собой через ионы никеля, которые образуют комплексы как с Gly⁻, так и с анионами фона, что схематично можно представить следующим образом (сплошными

Таблица 4. Доли комплексных частиц в электролитах никелирования с различной природой аниона фона (данные термодинамического анализа ионных равновесий)

Комплекс	pH			
	2.0	5.0	7.0	10.0
Без фона				
[Ni ²⁺]	0.999	0.430	0.005	0.000
[NiGly] ⁺	0.001	0.506	0.183	0.026
[NiGly ₂] ⁰	0.000	0.064	0.659	0.454
[NiGly ₃] ⁻	0.000	0.000	0.153	0.520
Хлоридный				
[Ni ²⁺]	0.999	0.584	0.012	0.001
[NiGly] ⁺	0.000	0.375	0.206	0.036
[NiGly ₂] ⁰	0.000	0.040	0.602	0.433
[NiGly ₃] ⁻	0.000	0.000	0.179	0.531
Сульфатный				
[Ni ²⁺]	0.429	0.373	0.029	0.002
[NiGly] ⁺	0.000	0.078	0.156	0.034
[NiGly ₂] ⁰	0.000	0.011	0.563	0.424
[NiGly ₃] ⁻	0.000	0.000	0.207	0.537
[NiSO ₄] ⁰	0.571	0.538	0.045	0.003
Ацетатный				
[Ni ²⁺]	0.969	0.003	0.001	0.000
[NiGly] ⁺	0.000	0.003	0.034	0.013
[NiGly ₂] ⁰	0.000	0.001	0.275	0.282
[NiGly ₃] ⁻	0.000	0.000	0.225	0.637
[NiAc] ⁺	0.026	0.020	0.007	0.001
[NiAc ₂] ⁰	0.005	0.973	0.458	0.067

линиями показано смещение равновесия при добавлении ионов OH⁻, а пунктирными – ионов H⁺):



Наличие конкурентного комплексообразования в растворе приводит к смещению максимумов буферной емкости по оси pH.

Общая буферная емкость системы будет определяться, с одной стороны, изменением равновесных концентраций форм аминокислоты, а с другой – изменением концентрации фона:

$$\beta = \pm \frac{\Delta([\text{OH}^-]) - \Delta([\text{H}^+]) + \Delta c_{\text{HGly}} + \Delta c_{\text{фон}}}{\Delta \text{pH}},$$

т.е. буферная емкость глицинсодержащих электролитов в присутствии фона увеличивается на Δc_{фон}/ΔpH. Эта величина зависит как от абсолютной концентрации фонового электролита, так и от рассматриваемой области pH: изменение кон-

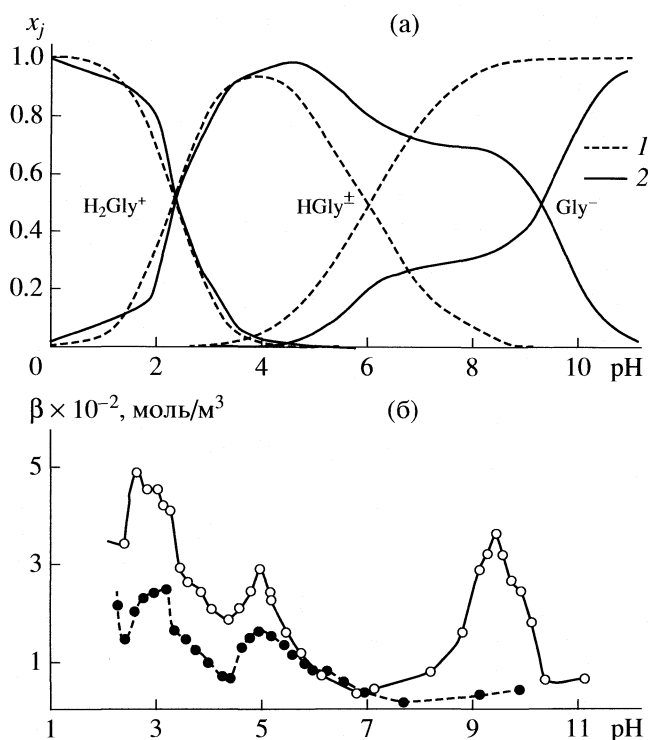


Рис. 6. Распределительные диаграммы для различных форм глицина (а) и зависимости буферной емкости от рН (б) для растворов состава 0.08 моль/л $NiCl_2$ + 0.20 моль/л $HGly$ + 0.10 моль/л $NaAc$ (1) и 0.08 моль/л $NiCl_2$ + 0.80 моль/л $HGly$ + 0.40 моль/л $NaAc$ (2).

центрации будет максимальным, когда $pH \approx pK_a$. Если pK_a отличается от соответствующей величины для глицина, то на кривой $\beta - pH$ появляются дополнительные максимумы. При совпадении этих величин происходит наложение максимумов друг на друга, что приводит к увеличению β_{max} , пропорциональному вкладу каждого из компонентов.

Используя выявленные принципы, можно на основании распределительных диаграмм подбирать составы электролитов никелирования так, чтобы они обладали хорошим буферным дей-

ствием в нужных интервалах рН. При этом нужно учитывать не только величины pK компонентов раствора, но и соотношение их концентраций и прочность соответствующих комплексов с никелем. Проиллюстрируем вышесказанное на примере ацетатных глицинсодержащих электролитов никелирования. Распределительные диаграммы для глицина, рассчитанные при избытке и недостатке аминокислоты и ацетата по отношению к ионам никеля, представлены на рис. 6а. Исходя из их анализа, можно ожидать появления на кривых $\beta - pH$ двух максимумов, связанных с равновесиями с участием глицина: первый ($H_2Gly^+/HGly^\pm$) – при $pH \approx 2.6$, и второй ($HGly^\pm/Gly^-$) – при $pH \approx 6$, если аминокислота находится в недостатке, или при $pH \approx 9.8$, если в избытке, а также максимума при $pH \approx 5$, связанного с равновесием HAc/Ac^- . Экспериментальные зависимости буферной емкости исследуемых растворов от рН показаны на рис. 6б. Они полностью соответствуют ожидаемым, что позволяет использовать предложенный подход для создания электролитов никелирования с заданным буферным действием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пишулуски Я.Б. // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 4. С. 447.
2. Ji J., Cooper W.C., Dreisinger D.B. et al. // J. Appl. Electrochem. 1995. V. 25. P. 642.
3. Orinákova R., Turonova A., Kladekova D. et al. // Ibid. 2006. V. 36. P. 957.
4. Долгих О.В., Ву Тхи Зуен, Соцкая Н.В. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 462.
5. Kiss T., Sóvágó I., Gergely A. // Pure & Applied Chemistry. 1991. V. 63. № 4. P. 597.
6. Новый справочник химика и технолога: в 7-ми т. С-Пб.: АНО НПО "Профессионал", 2004. Т. 3: Химическое равновесие. Свойства растворов. 998 с.
7. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 446 с.
8. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.: Мир, 1984. 484 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.127:546.655.4:547.47

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ СУЛЬФАТА ЦЕРИЯ(IV) С ЦИТРАТОМ И ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2009 г. О. О. Воскресенская*, Н. А. Скорик**

*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

**Томский государственный университет

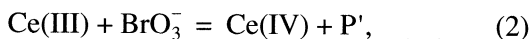
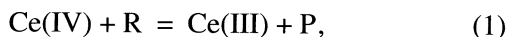
E-mail: voskr@jinr.ru

Поступила в редакцию 29.04.2008 г.

Методами спектрофото- и рН-потенциометрии при ионной силе $I = 2$ сульфатной среды изучены промежуточные церий(IV)-цитратные комплексы, образующиеся на первой стадии окисления лимонной кислоты (Cit³⁻) церием(IV). Определены их состав, форма присутствия в них органического лиганда, термодинамические параметры их образования и кинетические параметры внутримолекулярного редокс-распада. Рассмотрена детальная схема начальных стадий протекающего в системе Ce^{4+} – SO_4^{2-} –Cit³⁻ редокс-процесса, установлены закон его начальной скорости и интермедиатный механизм. Результаты сопоставлены с соответствующими данными для ряда оксикарбоновых кислот и многоатомных спиртов. Найдена обратная линейная корреляция между значениями логарифмов констант устойчивости и логарифмов констант скоростей внутримолекулярного редокс-распада комплексов $[(\text{CeOH})\text{H}_2\text{R}]^+$ с двухосновными лигандами типа $\text{R} = \text{H}_2\text{L}$, $\text{H}(\text{OH})\text{L}$, $\text{L}(\text{OH})_2$. Показана стабилизирующая роль оксигрупп лигандов в этих комплексах.

Изучение взаимодействия церия(IV) с органическими соединениями является областью активных исследований [1–19]. Оно представляет интерес в плане как кинетических [1–22], так и термодинамических исследований [5, 8, 23–26] и имеет существенное значение в связи проблемой стабилизации неустойчивых состояний окисления металлов [26–28], а также многочисленными применениями церия(IV) в различных областях химии как комплексообразователя, с одной стороны, и как одноэлектронного окислителя – с другой [1, 25].

Особый интерес представляет изучение окисления церием(IV) алифатических органических веществ с активной метиленовой группировкой как первой стадии автоколебательной реакции Белоусова–Жаботинского (БЖ-реакции) [1–4, 7, 9, 29–37]. Концентрационные колебания осуществляются в БЖ-реакции благодаря чередованию двух стадий, схематически изображаемых как



где R – восстановитель, P, P' – продукты реакции [31]. В качестве восстановителя могут быть использованы оксикарбоновые, дикарбоновые кислоты (лимонная [3, 29–31], яблочная [3, 30], щавелевая [3, 7], малоновая [2, 3], метилмалоновая [1, 4]), β-дикетонаты [28], сахараиды [4], спирты [6] и др.; в качестве окислителя – церий(IV) и близ-

кие ему по величине редокс-потенциала и кинетике окислительно-восстановительных реакций одноэлектронные окислители (например, Mn(III)) [30].

Детальный механизм БЖ-реакции весьма сложен и включает десятки промежуточных соединений. Его изучение базируется на так называемой FKN-теории [32] и ее дальнейших разработках [33–35], являясь объектом многочисленных исследований [1–4, 7, 9, 31–36]. Активно изучается радикальный механизм [2, 3], промежуточные и конечные продукты окисления церием(IV) малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ [3, 4] и ее производных [1, 4], щавелевой $(\text{COOH})_2$ [3, 7, 38], лимонной $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ [18–21], яблочной $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$, винной $(\text{CH}(\text{OH})\text{COOH})_2$ [3, 5] и др. карбоновых кислот как первой стадии БЖ-реакции (1). На возможность образования промежуточных церий(IV)-органических комплексов в процессе БЖ-реакции указано в ряде работ [1, 4, 31, 32], однако большинство из этих комплексов не идентифицировано, их строение, реакционная способность и термодинамическая устойчивость не изучены до сих пор.

Из кинетических исследований известно, что полярные органические соединения (оксикарбоновые кислоты, спирты, кетоны и др.) окисляются ионами металлов переменной валентности (Ce(IV), Mn(III), ...) по одноэлектронному механизму, включающему, как правило, две стадии: сначала органическое соединение входит в коор-

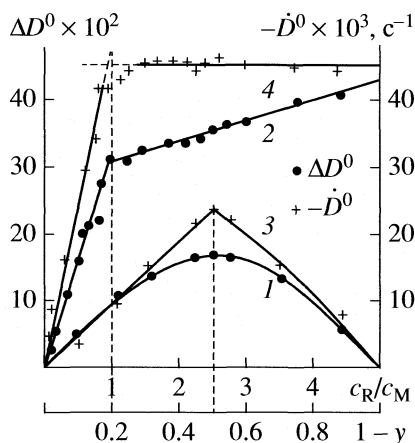
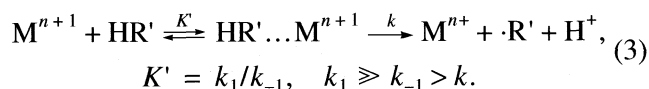


Рис. 1. Диаграммы ΔD^0 – состав (1, 2), $-\dot{D}^0$ – состав (3, 4); 1, 3 – изомольярные серии растворов ($c = 1.00 \times 10^{-2}$ моль/л, pH 1.44, $I = 2$, $t = 23.0^\circ\text{C}$, $\lambda = 400$ нм), y – мольная доля лиганда; 2, 4 – серии молярных отношений ($c_M = 2.8 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 2.23, $I = 2$, $t = 25.0^\circ\text{C}$, $\lambda = 400$ нм).

динационную сферу иона-окислителя по равновесной реакции, затем в таком комплексе происходит окислительно-восстановительный процесс, лимитирующий скорость реакции [1, 4, 20–22, 31–32]:



Однако с помощью кинетических исследования нельзя судить о структуре этого комплекса, а возможно лишь оценить эффективные константы его образования, относящиеся к фиксированному значению pH и неопределенной форме металла и лиганда в комплексе. Термодинамические методы исследования предравновесия (3) [23–25] не позволяют определить кинетические параметры указанных комплексов. И лишь кинетические обобщения термодинамических методов [5, 8] приводят, с одной стороны, к возможности непосредственного определения состава промежуточных комплексов, установлению формы присутствия в них органического лиганда, а также значений неэффективных констант их образования и, как следствие, к уточнению схемы (3), с другой же – к возможностям исследования реакционной способности этих комплексов, кинетики и механизма начальных стадий протекающего в системах редокс-процесса.

В данной работе эта методика применена к изучению церий(IV)-цитратной реакции в серно-кислой среде. Результаты ранних исследований системы $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-Cit^3-$ приведены в [22–24]. В контексте более сложных систем данная подсистема рассматривалась в [3, 17–19, 29–31].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дважды перекристаллизованную лимонную кислоту “х. ч.” и сульфат церия(IV) $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ “ч. д. а.”. Определенную величину ионной силы $I = 2$ раствора создавали сульфатом аммония “ч. д. а.”. Концентрацию растворов органической кислоты уточняли pH-метрическим титрованием раствором NaOH, не содержащим иона CO_3^{2-} . Содержание церия(IV) в соли и в свежеприготовленном растворе определяли обратным титрованием солью Мора в присутствии ферроина [39] перед началом эксперимента и по его окончании. Регистрацию оптической плотности растворов осуществляли с помощью регистрирующего спектрофотометра SPECORD UV VIS в режиме измерения экстинкции при неизменном волновом числе ($\lambda = 400$ нм) и фотоэлектроколориметра KF-5 с регистрирующим устройством МЭА-4. Временем начала реакции считали момент переворачивания сосуда-смесителя, в который помещали исходные компоненты.

Начальную величину оптической плотности реакционной смеси металла и лиганда D^0 находили путем линейной экстраполяции кинетических кривых в полулогарифмических координатах $\lg D - \tau$ к моменту времени $\tau = 0$, так как изменение логарифма оптической плотности во времени подчинялось уравнению прямой. Начальную скорость наблюдаемого редокс-процесса $-\dot{D}^0$, (c^{-1}), оценивали графически в тех же координатах по тангенсу угла наклона прямой $\lg \alpha = (D^0 - D^i)/(\tau^0 - \tau^i) = \text{const}$, а также рассчитывали посредством линейного МНК. Термостатирование растворов осуществляли с использованием термостата Вобзера. Измерение pH в смеси компонентов и в растворах сульфата церия(IV) проводили с помощью прецизионного pH-метра DATA METER. В расчетах использовали значения логарифмов констант протонизации $B_i = [R]/([H_iR][H]^i)$ аниона лимонной кислоты (H_2R) $\lg B_1 = 4.17$ и $\lg B_2 = 7.02$ [40]¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав промежуточных комплексов, образующихся в системе $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-Cit^3-$ в момент смешения компонентов реакционной смеси, устанавливали по диаграммам свойство–состав обобщенными методами молярных отношений и изомольярных серий [5, 8]. Как видно из рис. 1, 1, 2, положение экстремума на оси состава соответствует образованию в системе в начальный момент времени церий(IV)-цитратного комплекса

¹ Здесь и далее индекс $-i(-x)$ в формулах $H_iR(H_{-x}R)$ означает число диссоциировавших (вытесненных при комплексобразовании из молекулы восстановителя R) протонов.

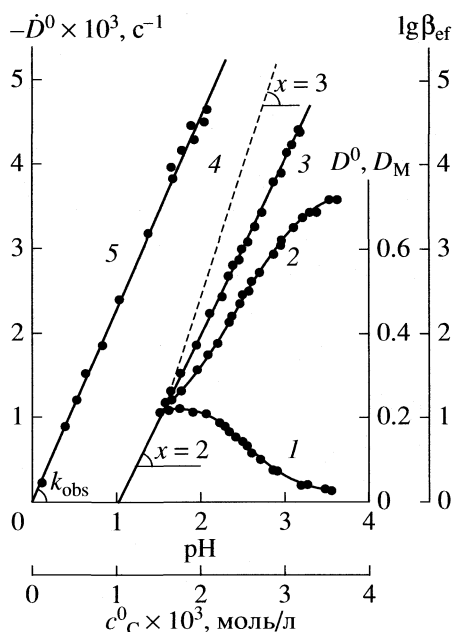


Рис. 2. Диаграммы: D_M –pH (1), D^0 –pH (2), $\lg \beta_{ef}$ –pH (3) для системы Ce^{4+} – SO_4^{2-} –Cit r ($c_M = 3.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_R = 3.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $t = 25.0^\circ\text{C}$, $\lambda = 400$ нм); $\lg \beta_{ef}$ –pH (4) для системы Ce^{4+} – SO_4^{2-} –Malt ($c_M = 2.1 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_R = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $t = 17.7^\circ\text{C}$, $\lambda = 400$ нм); $\dot{D}^0 - c_C^0$ (5), для системы Ce^{4+} – SO_4^{2-} –Cit r ($c_M = 2.8 \times 10^{-3}$ моль/л, pH = 2.23, $I = 2$, $t = 25.0^\circ\text{C}$, $\lambda = 400$ нм).

состава 1:1. Определенная в рамках обобщенных методов изомольярных серий и молярных отношений начальная скорость редокс-процесса, являясь функцией выхода комплекса², достигает максимума одновременно с его максимальным выходом, при стехиометрическом соотношении реагентов, и также указывает на образование в системе промежуточного комплекса состава 1:1 (рис. 1, 3, 4). Отметим, что положение экстре-

² В условиях доминирования одного промежуточного комплекса начальная скорость наблюдаемого редокс-процесса определяется выражением $-\dot{D}^0 = k_{\text{obs}} c_C^0 = k_{\text{obs}} \alpha_C^0 c_M$ при $c_M < c_R$ и $-\dot{D}^0 = k_{\text{obs}} c_C^0 = k_{\text{obs}} \alpha_C^0 c_R$ при $c_R < c_M$, где c_M , c_R – исходные концентрации иона металла и лиганда; $\alpha_M^0 = \Delta D^0 / (D_\infty^0 - D_M)$, c_C^0 – выход и концентрация комплекса в момент $\tau = 0$; D_∞^0 , D_M – светопоглощение реакционной смеси при $\alpha_C^0 = 1$ и светопоглощение иона металла соответственно; $\Delta D^0 = D^0 - D_M$ [5].

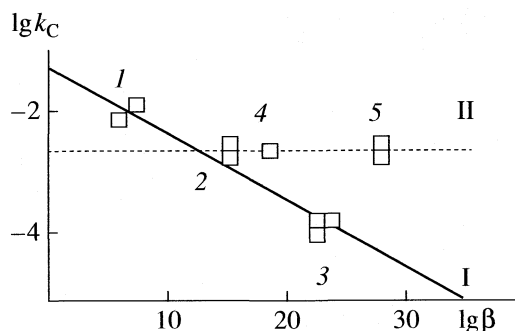
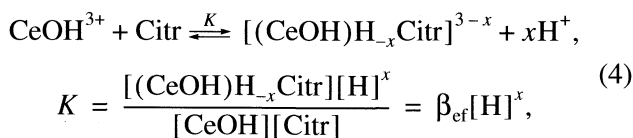


Рис. 3. Корреляционные зависимости $\lg k_C - \lg \beta$: I – для комплексов типа $[(\text{CeOH})\text{H}_x\text{R}]^+$, R = Cit r , Ox (1), R = Lact, Quin (2), R = Alk $_n$ (3); II – для комплексов типа $[(\text{CeOH})\text{H}_x\text{R}]^{3-x}$, $x > 2$, R = Malt (4), R = Tart (5).

ма на диаграммах $-\dot{D}^0$, D^0 – состав остается неизменным до глубины протекания наблюдаемого редокс-процесса $\xi \sim 0.9$. Результаты установления состава согласуются с данными [24] и могут рассматриваться как доказательство предположения об образовании промежуточного комплекса состава 1:1 в процессе окисления церием(IV) лимонной кислоты [22, 31].

Форму присутствия координируемого лиганда в комплексе и его константу устойчивости определяли на основе анализа диаграмм свойство–значение pH среды (рис. 2, 1–4) и дополнительного анализа кинетических данных. Доминирующей формой церия(IV) на сульфатном фоне в исследуемой области pH является, согласно [41–43], моногидроксоформа $\text{M}^{n+1} = \text{CeOH}^{3+}$. Определение числа протонов x , вытесненных из молекулы R = Cit r ионом церия(IV) при установлении равновесия



(заряды для простоты опущены) оценивали графически как угловой коэффициент зависимости $\lg \beta_{ef}$ от pH:

$$\lg \beta_{ef} = \lg K + xpH. \quad (5)$$

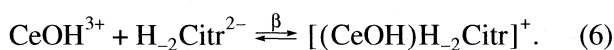
Как следует из анализа зависимости $\lg \beta_{ef}$ от pH (рис. 2, 3), ион CeOH^{3+} вытесняет при комплексобразовании из молекулы лимонной кислоты два протона ($x = 2$). Наиболее вероятным является участие в комплексобразовании двух карбоксильных групп лимонной кислоты. Результат установления формы присутствия лимонной кислоты в церий(IV)-цитратном комплексе может служить доказательством предположения авторов работы

Константы устойчивости и константы скорости редокс-распада церий(IV)-цитратного комплекса

D^0	D_M	pH	$\lg \beta_{\text{ef}}$	$\lg \beta$	D^0	$-\lg(-D^0)$	c_R/c_M	$\lg \beta$	$-\lg k_C$
0.227	0.207	1.52	1.17	5.17	0.285	2.89	0.29	5.45	1.99
0.235	0.208	1.61	1.31	5.14	0.330	2.83	0.44	5.49	1.99
0.255	0.210	1.73	1.57	5.18	0.375	2.56	0.59	5.54	1.98
0.292	0.208	1.90	1.86	5.13	0.410	2.49	0.74	5.54	1.98
0.350	0.208	2.06	2.28	5.24	0.450	2.35	0.89	5.58	1.99
0.370	0.191	2.21	2.45	5.14	0.475	2.41	1.04	5.56	1.99
0.415	0.177	2.28	2.71	5.27	0.500	2.38	1.18	5.58	2.00
0.420	0.174	2.33	2.74	5.22	0.515	2.36	1.33	5.55	2.00
0.430	0.161	2.37	2.82	5.23	0.519	2.35	1.48	5.48	2.00
0.440	0.161	2.40	2.87	5.22	0.525	2.35	1.63	5.44	2.03
0.460	0.142	2.45	3.01	5.28	0.525	2.37	1.78	5.38	2.05
0.465	0.132	2.53	3.06	5.19	0.525	2.35	1.93	5.33	2.01
0.495	0.111	2.58	3.25	5.30	0.539	2.36	2.07	5.34	2.02
0.515	0.102	2.66	3.38	5.30	0.530	2.36	2.22	5.26	2.02
0.575	0.069	2.85	3.83	5.46	0.550	2.36	2.37	5.30	2.04
0.583	0.074	2.90	3.89	5.45	0.545	2.37	2.52	5.18	2.02
0.585	0.069	2.91	3.92	5.46	0.550	2.35	2.67	5.23	2.02

Примечание. $x = 2$, $\lg \beta = 5.34 \pm 0.15$, $\lg k_C = -2.01 \pm 0.03$ (25.0°C).

[22] о хелатной структуре промежуточного комплекса церий(IV)-цитратной реакции.

Предравновесие комплексообразования в системе $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Cit}$, согласно проведенному исследованию, может быть представлено в виде:

Для равновесия (6) константу равновесия

$$\beta = \frac{[(\text{CeOH})\text{H}_2\text{Cit}]}{[\text{CeOH}][\text{H}_2\text{Cit}]} = \frac{c_C^0}{(c_M - c_C^0)(c_R - c_C^0)} f_2 = \beta_{\text{ef}} f_2, \quad (7)$$

$$f_2 = 1 + \sum_{i=1}^2 B_i [\text{H}]^i,$$

рассчитывали для каждой точки зависимости $\lg \beta = \lg \beta_{\text{ef}} + \lg f_2$ с последующим усреднением полученных значений $\lg \beta$ по данным серий $D^0 - \text{pH}$ и восходящей части диаграмм молярных отношений (таблица). Величина $\lg \beta$ церий(IV)-цитратного комплекса, найденная на сульфатном фоне методами $D^0 - \text{pH}$ и молярных отношений, составляет $\lg \beta = 5.34 \pm 0.15$ (таблица). Оцененное в [30] значение $K_m = 0.67 \approx \beta_{\text{ef}}^{-1}$ является эффективным и относится к неопределенной форме присутствия реагентов в церий(IV)-цитратном ком-

плексе. Найденное значение $\lg \beta$ комплекса $[(\text{CeOH})\text{H}_x\text{R}]^{3-x}$ для $\text{R} = \text{Cit}$, $x = 2$ (рис. 2, 3) намного ниже соответствующего значения $\lg \beta = 18.39 \pm 0.18$ комплекса церия(IV) с яблочной кислотой ($\text{R} = \text{Malt}$, $x = 3$, рис. 2, 4) [5]. Высокозарядный ион CeOH^{3+} вытесняет из молекулы яблочной кислоты, наряду с протонами двух карбоксильных групп, также протон спиртового гидроксила и с малат-ионом образует значительно более устойчивый комплекс, чем с цитрат-ионом. Различие строения и устойчивости церий(IV)-цитратного и церий(IV)-малатного промежуточных комплексов может являться одной из причин хорошо известного различия осцилляционных режимов БЖ-реакции для лимонной и яблочной кислот [30].

Расчет константы скорости окислительно-восстановительного распада комплексов $[(\text{CeOH})\text{H}_2\text{Cit}]^+$ проводили в рамках серий $-D^0$, $D^0 - c_R/c_M$ (таблица) с использованием рассчитанной в сериях $D^0 - c_R/c_M$ равновесной концентрации комплекса в момент времени $\tau = 0$. Аналитически расчет логарифма наблюдаемой константы скорости внутримолекулярного редокс-распада комплексов проводили для каждой точки зависимости

$$\lg k_{\text{obs}} = \lg \dot{D}^0 - \lg c_C^0 \quad (8)$$

с последующим усреднением полученных значений $\lg k_{\text{obs}}$ (таблица). Для графической оценки величины k_{obs} методом $-D^0$, $D^0 - c_R/c_M$ строили график зависимости

$$-D^0 = A + k_{\text{obs}} c_C^0 \quad (9)$$

(рис. 2, 5). Так как величина эффективной константы скорости редокс-распада комплекса k_{obs} , л/(моль с), зависит от его коэффициента экстинкции ϵ_C ($k_{\text{obs}} = \epsilon_C l k_C$, l – толщина поглощающего слоя раствора), рассчитывали также значение логарифма истинной константы скорости k_C , с⁻¹, окислительно-восстановительного распада комплексов:

$$\lg k_C = \lg k_{\text{obs}} - \lg \epsilon_C l. \quad (10)$$

Коэффициент экстинкции комплекса определяли методом Бенеша–Хильдебранда [42].

Как следует из анализа зависимости $-D^0$ от концентрации комплекса c_C^0 (рис. 2, 5) и постоянства в пределах экспериментальной погрешности рассчитанной величины $\lg k_C$ в сериях $-D^0$, $D^0 - c_R/c_M$ (таблица), в системе доминирует один промежуточный комплекс. Равенство нулю свободного члена уравнения (9) может служить указанием на отсутствие вклада бимолекулярного пути в редокс-процесс (см. рис. 2, 5). Таким образом, законом скорости наблюдаемого окислительно-восстановительного процесса в системе является

$$-D^0 = \epsilon_C l k_C c_C^0, \quad (11)$$

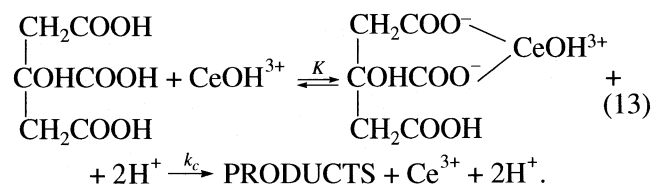
механизмом редокс-процесса служит интермедиатный механизм.

С учетом (4), (7) выражение (11) может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} -\frac{dc_M}{dt} &= k_C K [\text{CeOH}^{3+}] [\text{Cit}^-] [\text{H}^+]^{-2} = \\ &= k_C \beta [\text{CeOH}^{3+}] [\text{H}_2\text{Cit}^{2-}], \end{aligned} \quad (12)$$

устанавливающим функциональную зависимость скорости от равновесной концентрации ионов водорода в растворе. Оно согласуется с общим видом уравнения скорости $-d[\text{Ce(IV)}]/dt = k' [\text{Ce(IV)}] [\text{Cit}^-]$ [22] и найденной там же обратной квадратичной зависимостью псевдоконстанты скорости k' от равновесной концентрации ионов водорода в растворе, которая, согласно (12), может быть описана формулой $k' = k_C K / [\text{H}^+]^2$. Вид (12) указывает на то, что формой реагентов, участвующих в элементарном окислительно-восстановительном акте, являются не $\text{R} = \text{Cit}^-$, $\text{M}^{n+1} = \text{Ce(OH)}_2^{2+}$, как

предполагалось в [22], а $\text{R} = \text{H}_2\text{Cit}^{2-}$, $\text{M}^{n+1} = \text{CeOH}^{3+}$, что приводит к следующей модификации предполагавшейся в [22] реакционной схемы начальных стадий редокс-процесса:



Установленное для комплекса $[(\text{CeOH})\text{H}_2\text{Cit}]^+$ значение $\lg k_C = 1.99 \pm 0.03$ (25°C) по порядку величины совпадает со значением логарифма константы скорости окисления церием(IV) малоновой [32] и щавелевой [38] дикарбоновых кислот, не имеющих оксигрупп в составе своих молекул, что подтверждает участие именно карбоксильных групп в образовании церий-цитратного комплекса и позволяет предполагать подобную же структуру комплекса церия(IV) с малоновой кислотой. Это значение выше значения $\lg k_C = 3.40 \pm 0.04$ для комплексов церия(IV) с α -оксикарбоновыми кислотами, образующихся с вытеснением протона спиртового гидроксила [5], и на два порядка превосходит значение $\lg k_C = 4.2 \pm 0.1$ для соответствующих комплексов $[(\text{CeOH})\text{H}_2\text{R}]^+$ с алифатическими многоатомными спиртами ($\text{R} = \text{Alk}_n$, $n = 3, 6$) [8]. Сопоставление кинетических данных для данного ряда органических веществ дополнительно подтверждает тот факт, что, в отличие от ранее рассмотренных α -оксикарбоновых кислот (яблочной, винной, молочной и др.), лимонная кислота во взаимодействии с церием(IV) ведет себя как дикарбоновая кислота.

С учетом найденных констант образования промежуточных комплексов церия(IV) со щавелевой кислотой ($\text{R} = \text{Ox}$, $x = 2$, $\lg \beta \sim 7.0$) [38], хинной ($\text{R} = \text{Quin}$, $x = 2$, $\lg \beta \sim 15.0$), молочной ($\text{R} = \text{Lact}$, $x = 2$, $\lg \beta \sim 15.0$), яблочной ($\text{R} = \text{Malt}$, $x = 3$, $\lg \beta \sim 18.4$), винной ($\text{R} = \text{Tart}$, $x = 4$, $\lg \beta \sim 27.8$) карбоновыми кислотами [5] и многоатомными спиртами ($\text{R} = \text{Alk}_n$, $n = 3, 6$, $x = 2$, $\lg \beta \sim 22.4$) [8] полученные для церий(IV)-цитратного комплекса значения $\lg \beta$, $\lg k_C$ позволяют установить обратную линейную корреляцию между логарифмами констант устойчивости и логарифмами констант скоростей редокс-распада комплексов $[(\text{CeOH})\text{H}_2\text{R}]^+$ с двухосновными лигандами типа $\text{R} = \text{H}_2\text{L} = \text{Cit}^-$, Ox , $\text{R} = \text{H(OH)L} = \text{Lact}$, Quin , $\text{R} = \text{L(OH)}_2 = \text{Alk}_n$, $n = 3, 6$ (рис. 3, I), демонстрирующую стабилизирующую

роль оксигрупп лигандов в комплексах с преимущественно ионным характером связи³. Увеличение основности оксикарбоновой кислоты выше двух ($x > 2$) и, как следствие, дальнейшее увеличение термодинамической устойчивости комплекса, не влияет на его реакционную способность (рис. 3, II). Корреляционное уравнение для случая $x = 2$ имеет вид $\lg k_C = -(1.3 + 0.1 \lg \beta)$. Однако его следует использовать с осторожностью из-за статистического разброса.

Проведенные исследования дают нам основания предполагать существование соответствующих корреляций между электрохимическими и оптическими характеристиками комплексов $[(\text{CeOH})\text{H}_x\text{R}]^{3-x}$ [27]. Исследование корреляций такого вида находится пока в начальной стадии и заслуживает дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kvernberg P.O., Hansen E.W., Pedersen B. et al. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 2327.
2. Neumann B., Steinbock O., Müller S.C. et al. // Ibid. 1997. V. 101. P. 2743.
3. Butler K., Steinbock O., Steinbock B. et al. // Int. J. Chem. Kinetics. 1998. V. 30. P. 899.
4. Yu Y.-O., Jwo J.-J. // J. Chin. Chem. Soc. 2000. V. 47. P. 433.
5. Voskresenskaya O., Skorik N.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. P. 820.
6. Pelle K., Wittmann M., Noszticzus Z. et al. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 2039.
7. Pelle K., Wittmann M., Lovric K. et al. // Ibid. 2004. V. 108. P. 5377.
8. Voskresenskaya O., Skorik N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. P. 1089.
9. Sobel S.G., Hastings H.M., Field R.G. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 5.
10. Balaji S., Chung S., Ramesh T. // Chem. Eng. J. 2007. V. 126. P. 51.
11. Van de Water L., Bulcock S., Masters A. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 4221.
12. Lee J.W., Chung S.J., Balji S. // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 1067.
13. Balaji S., Kokovkin V., Chung S. // Water. Res. 2007. V. 41. P. 1423.
14. Yamamoto Y., Mori M., Aiba Y. et al. // Nucl. Acid. Res. 2007. V. 35. P. e53.
15. Thiruvengatachari R., Kwon T., Jun J. et al. // J. Hazard. Mater. 2007. V. 142. P. 308.
16. Yao H., Yang X., Li H. // Analyt. Lett. 2007. V. 39. P. 2006.
17. Luo J.-Y., Meng M., Quan Y. // Catal. Lett. 2007. V. 116. P. 50.
18. Alam S.M., Karim S.M. // Appl. Chem. 2007. V. 11. P. 141.
19. Getsova M., Todorovsky D., Enchev V. // Monatshefte Chem. 2007. V. 138. P. 389.
20. Denisov E.T. Rate Constants of Homolytic Liquid-Phase Reactions. M.: Nauka, 1971. P. 464.
21. Sengupta K.K., Aditya S. // Z. Phys. Chem. (N.F.). 1963. B. 38. S. 25.
22. Mehrotra R.N., Ghosh S. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1963. B. 224. S. 57.
23. Nebel D., Urban G. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1966. B. 233. S. 73.
24. Pechurova N.I., Vakhramova G.P., Spitsyn V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 1974. V. 19. P. 2074.
25. Coordination Chemistry of Rare-Earth Elements / Ed. by V.I. Spitsyn, L.I. Martynenko. M.: MSU, 1979. 250 p.
26. Kiselev Yu.M., Dobrynina N.A. Coordination Chemistry. M.: Academie, 2007. 352 p.
27. Kiselev Yu.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. P. 473.
28. Kiselev Yu.M. // Ibid. 2007. V. 52. P. 1826.
29. Belousov B.P. // Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems / Ed. by R.J. Field, M. Burger. N.Y.: Wiley-Interscience, 1985. P. 605.
30. Zhabotinsky A.M. // Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems / Ed. by R.J. Field, M. Burger. N.Y.: Wiley-Interscience, 1985. P. 615.
31. Kasperek G.T., Bruice T.C. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 382.
32. Field R.J., Körös E., Noyes R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 8649.
33. Field R.J., Noyes R.M. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1877.
34. Györgyi L., Turányi T., Field R.J. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 7162.
35. Taylor A.F. // Progr. React. Kinet. Mec. 2002. V. 27. P. 247.
36. Vashin V.V., Balazs A.C. // J. Chem. Phys. A. 2007. V. 126. P. 124707.
37. Scialtina L., Lombardo R., Turco Liveri M.L. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 1354.
38. Voskresenskaya O., Skorik N.A. // Proceedings of XVIIth Intern. Chug. Conf. on Coord. Chemistry. Minsk, 1990. V. II. P. 341.
39. Kolthof I.M. Volumetric Analysis. N.Y.: Interscience, 1957. V. 3. 509 p.
40. Sillen L.G., Martell A.E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Special Publ. № 17. London: Chem. Soc., 1964. XVIII. 754 p.
41. Trubacheva L.V., Pechurova N.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 1981. V. 26. P. 3254.
42. Kostromina N.A., Kumok V.N., Skorik N.A. Coordination Chemistry. M.: Vysshaya Shkola, 1990. 370 p.
43. Bachmann K., Lieser K.H. // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 1963. B. 67. S. 810.

³ Для комплексов с преимущественно ковалентным типом связи металл-лиганд ($\text{M}^{n+1} = \text{Mn}^{3+}$) наблюдается обратная зависимость [25].

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 620.181

ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДАВЛЕНИЕМ СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД
В МОДЕЛЬНОМ СОЕДИНЕНИИ $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$

© 2009 г. Г. Г. Левченко*, Г. В. Букин*, А. Б. Гаспар**, Дж. А. Реал**

*Национальная академия наук Украины, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк

**Institut de Ciència Molecular Departament de Química Inorgànica Universitat de València, Spain

E-mail: bukinfti@rambler.ru

Поступила в редакцию 31.03.2008 г.

Методом оптической спектроскопии изучено влияние давления на фазовый переход высокий спин – низкий спин (HL-переход) в модельном соединении полиморфе II $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ при ~299 К. Показано, что при увеличении давления от атмосферного до 1.814 гПа происходит полное превращение из высокоспинового в низкоспиновое состояние с давлением перехода $p_{1/2}^{\uparrow} = 0.567$ гПа при равновесной концентрации высоко- и низкоспиновой фаз. При сбросе давления отмечен обратный HL-переход с $p_{1/2}^{\downarrow} = 0.543$ гПа. Сделан вывод, что имеет место обратимый HL-переход с давлением перехода $p_{1/2} = 0.555$ гПа и гистерезисом, шириной $\Delta p_{1/2} = 0.024$ гПа. Установлено, что величина $p_{1/2}$ для индуцированного давлением HL-перехода в рамках погрешности эксперимента соответствует значению $T_{1/2}$ под давлением для HL-перехода, индуцированного температурой. Проведено сравнение данных зависимости доли высокоспиновой фазы от давления, полученных по четырем независимым измерениям влияния давления на температурно-индуцированный HL-переход и полученного в данной работе HL-перехода, индуцируемого давлением. По экспериментальным данным рассчитаны параметры взаимодействия и упругой энергии для HL-переходов, индуцированных температурой и давлением. На основе качественного совпадения параметра взаимодействия для HL-переходов, индуцированных давлением и температурой, а также равенства параметра взаимодействия упругой энергии в случае перехода под давлением, сделан вывод, что влияние давления в двух случаях является адекватным для энергии взаимодействия и неадекватным для изменения потенциала Гиббса.

Одной из задач, стоящих перед исследователями фазовых переходов высокий спин – низкий спин (HL-переходов) ионов переходных металлов в координационных соединениях является поиск возможностей их применения. Для решения этой задачи необходимо количественно определить такие управляющие переходом параметры, как изменение энтальпии, энтропии, энергии взаимодействия, упругой энергии. Это связано с тем, что для практического применения нужно получать температуры перехода и ширину гистерезиса с точностью до единиц градусов. Одним из действенных внешних воздействий, позволяющих определить изменение указанных выше параметров, является давление. Исследования влияния давления на фазовый переход идут в двух направлениях: в направлении изучения влияния давления на температурно-индуцированный переход [1–13] и индуцирования давлением HL-перехода при постоянной температуре [14–17]. Насколько нам известно, к настоящему времени существует один случай параллельного изучения влияния давления на температурно-индуцированный переход и индуцирования давлением HL-перехода на одном и том же соединении, где наблюдались

полные переходы из одного спинового состояния во второе [10].

В данной работе нами предлагается второе такое изучение на примере модельного соединения $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$.

Цель работы – проведение сравнительного анализа управляющих переходом параметров, определенных из двух типов экспериментов: экспериментов по изучению температурно-индуцированных HL-переходов под давлением и индуцированных давлением HL-переходов при постоянной (комнатной) температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ является одним из наиболее широко изученных соединений, обладающих фазовым HL-переходом. Известно существование двух кристаллических модификаций $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ – полиморф I и полиморф II [18]. Полиморф I обладает практически полным переходом высокий спин – низкий спин, в то время как у полиморф II 17% молекул остаются в высокоспиновой фазе вплоть до

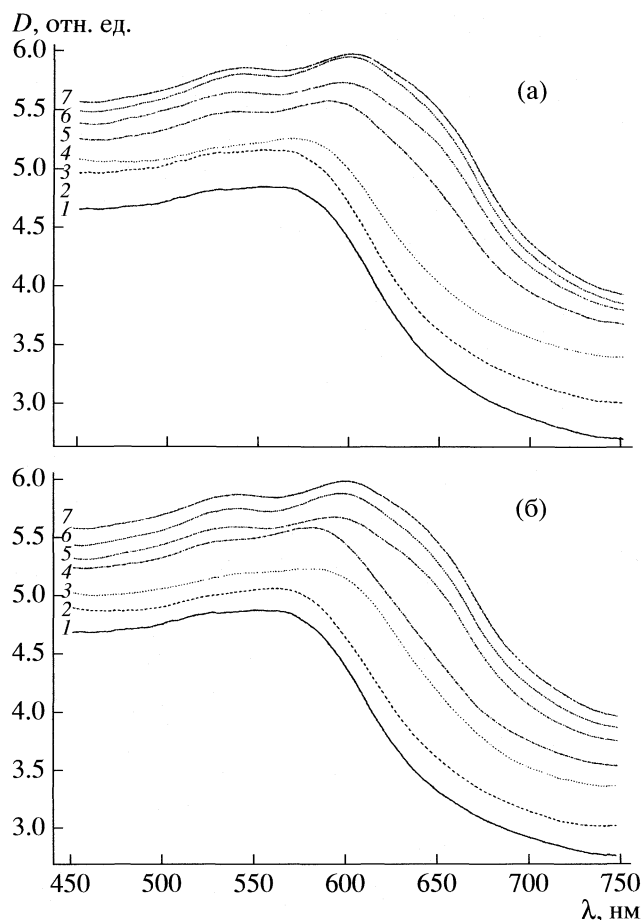


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ при температуре ~ 299 К и дискретном увеличении (а) и уменьшении (б) давления от атмосферного до $p_{\text{max}} = 1.814$ ГПа; а – 0 (1), 0.279 (2), 0.401 (3), 0.618 (4), 0.931 (5), 1.355 (6), 1.814 ГПа (7); б – 0 (1), 0.138 (2), 0.393 (3), 0.509 (4), 0.779 (5), 1.201 (6), 1.814 ГПа (7); D – оптическая плотность, λ – длина волны.

самых низких температур [19]. Нами исследовался полиморф II, который демонстрирует наличие около 17% высокоспиновых молекул при температуре ниже температуры НЛ-перехода.

В работе проводили исследования по влиянию давления на спиновое состояние ионов двухвалентного железа в $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ при температуре ~ 299 К методом анализа поглощения видимого света [20].

Исследуемый образец помещали в твердотельную оптическую камеру высокого давления [21]. Увеличение давления проводили дискретно от атмосферного до $p_{\text{max}} = 1.814$ ГПа при температуре $T_{\text{комн}} = 299$ К. Спектры поглощения образца регистрировали при фиксированном внешнем давлении с помощью спектрометра PGS-2 производства Carl Zeiss.

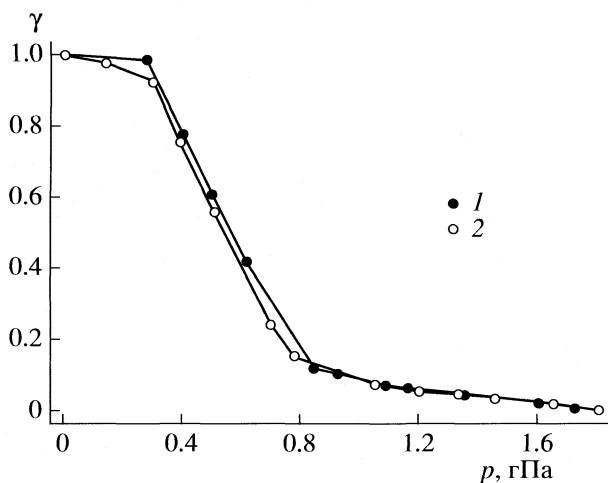


Рис. 2. Зависимости доли высокоспиновой фазы от давления в соединении $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ при температуре ~ 299 К; 1 – увеличение давления, 2 – уменьшение давления.

На рис. 1 приведен пример спектров поглощения $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ при дискретном увеличении (а) и уменьшении давления (б). Сравнение рис. 1а и б, полученных при увеличении и уменьшении давления, позволяет сделать вывод об обратимом фазовом превращении под давлением.

Исследования зависимости доли высокоспиновой фазы (γ) от давления проводили на полосе поглощения перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ [22, 23], где изменение оптической плотности образца пропорционально γ . Зависимости доли высокоспиновой фазы от давления приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при увеличении давления от атмосферного до 1.814 ГПа происходит полное превращение из HS- в LS-состояние с $p_{1/2} \uparrow = 0.567$ ГПа в середине перехода ($\gamma = 1/2$). При сбросе давления наблюдается обратный переход из LS- в HS-состояние с $p_{1/2} \downarrow = 0.543$ ГПа. Таким образом, имеет место фазовый НЛ-переход с давлением перехода $p_{1/2} = (p_{1/2} \uparrow + p_{1/2} \downarrow)/2 = 0.555$ ГПа и гистерезисом, шириной $\Delta p_{1/2} = p_{1/2} \uparrow - p_{1/2} \downarrow = 0.024$ ГПа.

На рис. 3 показана зависимость $T_{1/2}$ от давления для НЛ-перехода, индуцированного температурой и $p_{1/2}$ для индуцированного давлением НЛ-перехода при температуре ~ 299 К. Из рис. 3 видно, что $p_{1/2}$ для индуцированного давлением НЛ-перехода при температуре ~ 299 К в рамках погрешности эксперимента соответствует значению $T_{1/2}$ под давлением для НЛ-перехода, индуцированного температурой.

На рис. 4 представлены данные зависимости доли высокоспиновой фазы от давления, полученные по независимым измерениям влияния давления на температурно-индуцированный НЛ-

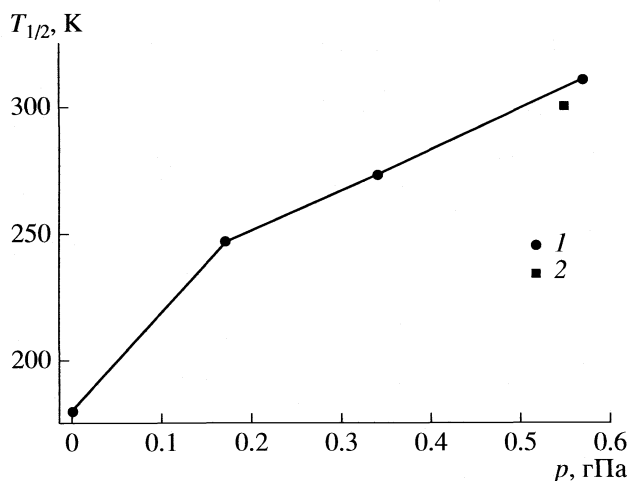


Рис. 3. Зависимость температуры перехода $T_{1/2}$ от давления для НЛ-перехода, индуцированного температурой (1) и $p_{1/2}$ для индуцированного давлением НЛ-перехода при 299 К (2).

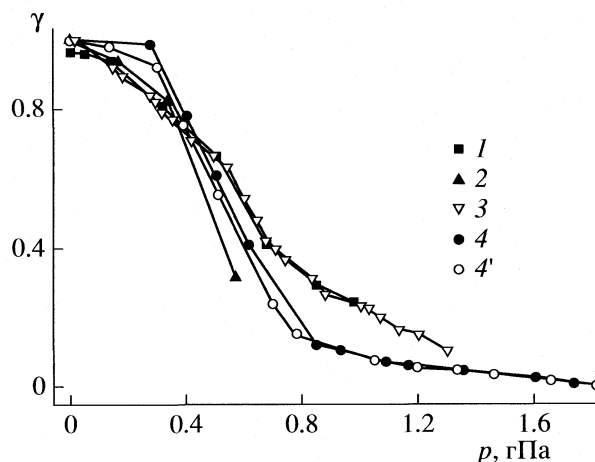


Рис. 4. Зависимости доли высокоспиновой фазы от давления для соединения $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ в разных экспериментах; кривая 1 рассчитана по данным [2], 2 – по [8], 3 – по данным рентгеноструктурных измерений [24], 4 и 4' – получены в данной работе.

переход (кривые 1–3) и по индуцированному давлению НЛ-переходу при температуре ~ 299 К (кривые 4, 4').

Хотя расхождения в отдельных точках кривых находятся на грани погрешности экспериментов, следует отметить качественное совпадение четырех измерений. Согласие становится еще более убедительным, если учесть, что эти эксперименты абсолютно независимы, проводились на различных образцах, в различных камерах высокого давления и на различных измерительных установках. Величина $p_{1/2}$ (ГПа), полученная в четырех экспериментах, равна 0.62 в [2], 0.49 в [8] и 0.63 в [24].

Влияние давления на НЛ-переход описывается с использованием уравнения Гиббса, имеющего вид [4, 17]:

$$G(\gamma_{\text{HS}}, T, p) = \gamma_{\text{HS}}[\Delta H_{\text{HL}}(T) + p\Delta V_{\text{HL}} - T\Delta S_{\text{HL}}] + G_{\text{int}} - T\Delta S_{\text{mix}}(\gamma_{\text{HS}}), \quad (1)$$

где γ_{HS} – доля молекул в высокоспиновом состоянии, ΔH_{HL} – изменение энтальпии, ΔS_{HL} – изменение энтропии, ΔV_{HL} – изменение объема, Γ – параметр взаимодействия, $S_{\text{mix}} = -k_{\text{B}}[\gamma_{\text{HS}}\ln(\gamma_{\text{HS}}) + (1 - \gamma_{\text{HS}})\ln(1 - \gamma_{\text{HS}})]$ – конфигурационная энтропия, G_{int} – энергия взаимодействия высокоспиновых молекул между собой и с кристаллической решеткой, описываемая в [4] и [17] различным образом: $G_{\text{int}} = \Delta\gamma_{\text{HS}} - \Gamma(\gamma_{\text{HS}})^2$ – в [4] и $G_{\text{int}} = \Gamma\gamma_{\text{HS}}(1 - \gamma_{\text{HS}})$ – в [17].

При изучении влияния давления на температурно-индуцированный переход анализ потенциала Гиббса проводится при изменяющейся температуре и постоянстве давления, а при изучении

индуцирования давлением перехода при постоянной температуре, переменными являются давление и доля высокоспиновой фазы.

Параметры ΔH_{HL} , ΔV_{HL} и ΔS_{HL} определяются при атмосферном давлении и, следовательно, при температурах фазового температурно-индуцированного перехода, которые, как правило, являются ниже 299 К. Под давлением температура перехода изменяется, и могут изменяться все эти параметры. Попыткой учета этого изменения является введение члена Δ в энергию взаимодействия G_{int} [4], входящей в выражение для потенциала Гиббса (1). Тогда интересующие параметры Δ и Γ можно получить подгонкой уравнения

$$T(\gamma_{\text{HS}}) = \frac{\Delta H_{\text{HL}}(T) + \Delta + p\Delta V_{\text{HL}} - 2\gamma_{\text{HS}}\Gamma}{k_{\text{B}}\ln((1 - \gamma_{\text{HS}})/\gamma_{\text{HS}}) + \Delta S_{\text{HL}}} \quad (2)$$

к экспериментальным кривым зависимости $\gamma_{\text{HS}}(T)$ при фиксированных давлениях.

Рассчитанные параметры Γ и Δ при подгонке экспериментальных кривых температурно-индуцированного НЛ-перехода уравнением (2)

p , ГПа	$T_{1/2}$, К	Γ , К	Δ , К
10^{-4}	180	391	430
0.17	247	462	883
0.34	273	493	1072
0.57	321	463	1239

В таблице представлены рассчитанные параметры Γ и Δ при подгонке экспериментальных кривых температурно-индуцированного НЛ-перехода уравнением (2).

При индуцированных давлением НЛ-переходах параметры ΔH_{HL} , ΔV_{HL} и ΔS_{HL} не известны. Но в первом приближении считая, что эти параметры определяются только спиновым состоянием ионов железа, можно их взять из температурно-индуцированных НЛ-переходов при атмосферном давлении [25].

При индуцировании давлением НЛ-перехода температура постоянна. Проведя аналогичную процедуру, которая продлевается и в случае получения уравнения (2), а именно, приравняв $\partial G(\gamma_{\text{HS}}, T, p)/\partial \gamma_{\text{HS}}$ нулю и, используя потенциал Гиббса с G_{in} из [4], получив уравнение равновесия состояний

$$\Delta H_{\text{HL}}(T) - T\Delta S_{\text{HL}} + p\Delta V_{\text{HL}} + \Delta - 2\gamma_{\text{HS}}\Gamma - \ln\left(\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}}\right) = 0 \quad (3)$$

мы определим связь между давлением и долей высокоспиновой фазы:

$$p(\gamma_{\text{HS}}) = \left\{ T \left[k_B \ln\left(\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}}\right) + \Delta S_{\text{HL}} \right] - \Delta H_{\text{HL}}(T) - \Delta + 2\gamma_{\text{HS}}\Gamma \right\} / \Delta V_{\text{HL}}. \quad (4)$$

Теперь параметры Δ и Γ можно получить подгонкой уравнения (4) к экспериментальной кривой $\gamma_{\text{HS}}(p)$. Определенные таким образом параметры равны: $\Gamma = 280$ ГПа и $\Delta = 280$ ГПа.

Из сравнения результатов двух расчетов мы видим качественное согласие параметра Γ , полученного из двух типов измерений. В то же время параметр Δ , определенный из индуцированного давлением перехода, равен Γ , а из температурно-индуцированного перехода отличен от Γ при всех давлениях, кроме атмосферного. Это указывает на то, что параметр Δ определяет изменение энтропии при изменении только температуры перехода, но не давления. Хотя такое предположение требует дополнительных доказательств и, скорее всего, не всегда выполняется.

Согласно теории, развитой в работе [4], гистерезис под давлением должен уменьшаться и исчезнуть при температуре $T_c = \Gamma$. В данном случае $\Gamma = 280$ К, а гистерезис исчезает при температуре $T_{1/2} = 247$ К. Эти температуры практически совпадают, что отражает правильность теории в этой части. Но согласно той же теории при $T > T_c$ температурно-индуцированный переход должен ве-

сти себя, как фазовый переход второго рода. В нашем же случае гистерезис исчезнув, появляется вновь. Как следует из рентгеноструктурного анализа, под давлением не происходит никаких структурных изменений [24]. Отличие двух поведений связано с тем, что в теории предполагалось, что энергия взаимодействия не зависит от давления. Но, как следует из наших расчетов, величина Γ растет с увеличением давления, а, следовательно, начинает расти и гистерезис.

Таким образом, методом оптической спектроскопии исследован индуцированный давлением НЛ-переход в модельном соединении $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ полиморф II при температуре ~ 299 К. Полученная диаграмма $(\gamma-p)$ качественно совпадает с расчетной диаграммой, полученной из поведения температурно-индуцированного перехода под давлением. По экспериментальным данным рассчитаны параметры взаимодействия Γ и упругой энергии Δ для НЛ-переходов, индуцированных температурой и давлением. Качественное совпадение параметра взаимодействия Γ для НЛ-переходов, индуцированных давлением и температурой, а также равенство параметра взаимодействия упругой энергии в случае перехода под давлением, дает основание предположить, что влияние давления в двух случаях является адекватным для энергии взаимодействия и неадекватным для изменения потенциала Гиббса. Отличие величины Δ от Γ для перехода, индуцированного температурой, отражает изменение $T_{1/2}$ под давлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gütllich P., Hauser A., Spiering H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994. № 33. P. 2024.
2. Usha S., Srinivasan R. // *J. Chem. Phys.* 1985. № 100. P. 447.
3. König E., Ritter G., Kulshreshtha S.K. et al. // *Inorg. Chem.* 1984. № 23. P. 1896.
4. Köhler C.P., Jakobi R., Meissner E. et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1990. № 51. P. 239.
5. Ksenofontov V., Spiering H., Schreiner A. et al. // *J. Ibid.* 1999. № 60. P. 393.
6. Ksenofontov V., Levchenko G.G., Spiering H. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. № 294. P. 545.
7. Levchenko G.G., Ksenofontov V., Stupakov A.V. et al. // *Chem. Phys.* 2002. № 277. P. 125.
8. Ksenofontov V., Gaspar A.B., Levchenko G. et al. // *J. Phys. Chem.* 2004. № 108. P. 7723.
9. Левченко Г.Г., Христов А.В., Ксенофонов В. и др. // *Журн. ФТВД.* 2004. № 1. С. 16.
10. Galet A., Gaspar A.B., Munoz M.C. et al. // *Adv. Mater.* 2005. № 17. P. 2949.
11. Galet A., Gaspar A.B., Munov M.C. et al. // *Inorg. Chem.* 2006. № 45. P. 9670.
12. Boillot M.-L., Zarembowitch J. et al. // *New J. Chem.*, 2002. № 26. P. 313.

13. *Real J.A., Gaspar A.B., Niel V., Munoz M.C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2003. № 236. P. 121.
14. *Fisher D.C., Drickamer H.G.* // *J. Chem. Phys.* 1971. № 54. P. 482.
15. *Drickamer H.G., Bastron V.C., Fisher D.C., Grenoble D.C.* // *J. Solid State Chem.* 1970. № 2. P. 94.
16. *Grenoble D.C., Grank C.W., Bargerion C.B., Brickamer H.G.* // *J. Chem. Phys.* 1971. № 55. P. 1633.
17. *Slichter C.P., Drickamer H.G.* // *Ibid.* 1972. № 56. P. 2142.
18. *Madeja K., König E.J.* // *J. Inorg. Nuclear Chem.* 1963. № 25. P. 377.
19. *Ganguli P., Gütlich P., Müllser E.W.* // *Inorg. Chem.* 1982. № 21. P. 3249.
20. *Букин Г.В., Левченко Г.Г., Galet A., Real J.A.* // *Журн. ФТВД.* № 1. С. 51.
21. *Волошин В.А., Касьянов А.И.* // *Журн. ПТЭ.* 1982. № 5. С. 170.
22. *Jeftic J., Hinek R., Capelli S.C., Hauser A.* // *Inorg. Chem.* 1997. № 36. P. 3080.
23. *Hauser A.* // *Adv. Polym. Sci.* 2004. № 233. P. 49.
24. *Granier T., Gallois B., Gaultier J., Real J.A.* // *Inorg. Chem.* 1993. № 32. P. 5305.
25. *Edgar König E.J., Ritter G., Kulshreshtha S.K.* // *Chem. Rev.* 1985. № 85. P. 219.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ УФ-СПЕКТРА
ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ МЕТАКРИЛОИЛХЛОРИДА

© 2009 г. Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин

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

E-mail: likky7371@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.04.2008 г.

Проведен анализ колебательной структуры УФ-спектра паров метакрилоилхлорида, содержащей уникальную информацию об уровнях крутильных колебаний *транс*- и *цис*-изомеров в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях. Получено 136 полос поглощения, из которых отнесено ~85%. Найдены частоты 0–0-переходов *транс*- и *цис*-изомеров. Построено несколько таблиц Деландра по крутильным колебаниям от частот 0–0-переходов и “местных начал”, соответствующих фундаментальным и составным частотам обоих изомеров. Определены системы крутильных уровней до высоких значений квантовых чисел ($v \approx 6–8$), вычислены гармонические частоты ω_e и коэффициенты ангармоничности (x_{11}) обеих изомерных форм молекулы в основном (S_0) и возбужденном (S_1) состояниях. Получено существенное отличие результатов от найденных из анализа ИК-фурье-спектров.

Анализ колебательной структуры УФ-спектров молекул в газовой фазе применяется нами на протяжении нескольких десятилетий как уникальный и надежный метод систематического исследования внутреннего вращения вокруг C–C-связи в ряду α,β -ненасыщенных карбонильных соединений $R_4R_3C=CR_2-COR_1$ ($R_1 = H, F, Cl$; $R_2 = H, CH_3$; $R_3, R_4 = H, CH_3$), а также бензойных соединений C_6H_5-COR ($R = H, F, Cl$) [1–9]. Особенности развиваемого метода заключается в том, что он позволяет получать уровни крутильных колебаний до весьма высоких квантовых чисел v не только в основном (S_0), но и в возбужденном (S_1) электронных состояниях. Это дает возможность построить потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) для каждого из состояний. В работе [10] для ряда молекул было проведено детальное сравнение применяемого нами метода с методом анализа ИК-фурье-спектров. Преимущества нашего метода связаны также с разнесением в УФ-спектре полос 0–0-переходов различных изомерных форм исследуемых молекул, что существенно облегчает отнесение соответствующих уровней крутильных колебаний. Многократное повторение значений уровней крутильного колебания определенного изомера в нескольких таблицах Деландра обеспечивает их надежное отнесение. Кроме того, в нашем методе удается обнаружить смещение крутильных уровней в результате резонанса Ферми [8]. Все это в итоге приводит к правильному определению параметров V_n потенциальной функции внутреннего вращения:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{n=1} V_n (1 - \cos n\varphi) \quad (1)$$

в S_0 - и S_1 -состояниях.

Общее выражение для всех возможных колебательных переходов в УФ-спектре, включая крутильные, приведено в работах [8, 10, 11].

Если условно возбуждено только одно крутильное колебание (т.е. $v_1 \neq 0$, а остальные $v_i \equiv 0$), то в рамках так называемой “одномерной модели” можно выделить уравнение для чисто крутильных переходов. Оно описывает соответствующую таблицу Деландра от 0–0-полосы определенного электронного перехода:

$$v = v_{00} + \omega_1' v_1' + \sum x_{ik}' (v_1')^2 + \dots - \omega_1'' v_1'' - \sum x_{ik}'' (v_1'')^2 - \dots \quad (2)$$

В этом уравнении один и два штриха относятся соответственно к возбужденному (S_1) и основному (S_0) электронным состояниям. Крутильная частота ω_1 обычно намного меньше других фундаментальных частот, и крутильное колебание хорошо отделяется. Это означает, что его можно рассматривать в приближении ангармонического осциллятора:

$$\begin{aligned} \omega_{1v} &= v\omega_e + v(v+1)x_{11} + v\delta = \\ &= v\omega_{10} + v(v+1)x_{11}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\delta = (x_{11} + x_{12} + \dots)/2$; $\omega_{10} = \omega_e + \delta$.

Настоящая работа посвящена исследованию внутреннего вращения в молекуле метакрилоил-

Таблица 1. Значения колебательных частот (см^{-1}) основного (S_0) и возбужденного (S_1) электронных состояний, полученные из анализа УФ-спектра паров метакрилоилхлорида и ИК-спектров (газ) [12, 15, 16] (n – номер колебания)

n	Симметрия	Отнесение	транс-форма			цис-форма			S_0		S_1	
			[15]	[16]	[12]	[15]	[16]	[12]	транс	цис	транс	цис
1	a''	CClO (torsion)	65		56	54		41	64	53	87	76
2	a'	C–Cl (stretch)	635	636	636		666	616	635		511	584
3	a''	$=\text{CH}_2$ (twist)	760	764	765		756	765	760		705	
4	a'	C=C (stretch)	1636	1648	1640	1625	1628	1625			1413	
5	a'	C=O (stretch)	1753	1750	1775	1778	1770	1754			1183	1243

хлорида ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COCl}$). Микроволновой спектр этого соединения изучен только для более устойчивого транс-изомера [12]. Значение дефекта инерции $\Delta = I_C - I_A - I_B$ подтверждает плоское строение транс-изомера этой молекулы, так же как и для транс-изомера молекул акрилоилхлорида [13] и метакрилоилфторида [14]. Для молекулы метакрилоилфторида ранее был также изучен микроволновой спектр второго цис-изомера, причем было показано, что он так же имеет плоское строение [14]. Поэтому для цис-изомера исследуемой молекулы принимается плоское строение. Дополнительным экспериментальным подтверждением плоского строения цис-изомера метакрилоилхлорида является наличие ряда деполаризованных полос симметрии типа a'' в КР-спектре жидкой фазы [12, 15, 16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами проведен практически полный анализ колебательной структуры УФ-спектра паров метакрилоилхлорида с использованием разработанного нами ранее комплекса программ. УФ-спектр паров метакрилоилхлорида был получен на приборе СТЭ-1 с кварцевой оптикой, в третьем порядке решетки 600 штрихов/мм с обратной линейной дисперсией 6.4 Å/мм. В качестве источника сплошного излучения использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-1000. Вещество исследовалось в кварцевой термостатированной кювете длиной 1 м. Перед получением спектра вещество подвергалось обычной и многократной низкотемпературной перегонке. Изменяя давление в кювете от 10 до 300 мм рт. ст. и варьируя время экспозиции в широких пределах, удалось получить весьма сложный спектр поглощения в области 30700–34500 см^{-1} , который содержит 136 полос колебательной структуры. Регистрация спектра проводилась на фотопластинку. Спектр состоит из сравнительно широких (10–12 см^{-1}) полос поглощения с неразрешенной вращательной структурой двух типов: “перпендикулярного” и “парал-

лельного”. Полосы измерялись по характерным особенностям полос каждого типа.

К 0–0-переходу транс-изомера отнесена полоса 31431.0 см^{-1} , на 635 и 670 см^{-1} в область меньших волновых чисел отстоят от нее полосы, соответствующие фундаментальным частотам (табл. 1). Отнесение фундаментальных частот для обеих изомерных форм исследуемой молекулы в ИК- и КР-спектрах было приведено ранее в работах [12, 15, 16]. Дополнительным фактом правильности этого отнесения 0–0-перехода является наличие прогрессии по частоте 1173 см^{-1} возбужденного состояния (S_1) (табл. 2).

К 0–0-переходу цис-изомера отнесена полоса поглощения 30864.1 см^{-1} . Она находится на краю полученного УФ-спектра, поэтому полосы, соответствующие фундаментальным частотам цис-изомера не найдены. Однако значение частоты 0–0-перехода цис-изомера подтверждается прогрессией по частоте возбужденного состояния 584 см^{-1} , отнесенной к валентному колебанию C–Cl. Закономерное уменьшение частоты этого колебания при переходе от основного состояния (S_0) к возбужденному (S_1) наблюдается в ряде работ [8]. Кроме того, в сторону увеличения волновых чисел от полосы, соответствующей 0–0-переходу цис-изомера, находится также прогрессия по частоте 1243 см^{-1} .

Таблица 2. Значения гармонических частот (ω_{en} , см^{-1}) и коэффициентов ангармоничности (x_{nn} , см^{-1}), найденных из анализа УФ-спектра паров метакрилоилхлорида по уравнению (3)

Переходы	S_0^1	S_1^1	S_1^1
	транс-форма	цис-форма	
0–1	1172.5	583.6	1242.8
0–2	2339.8	1165.6	2480.2
0–3		1746.0	
ω_{en}	1177.7	585.2	1248.2
$-x_{nn}$	2.6	0.8	2.7

Таблица 3. Частоты полос поглощения в УФ-спектре паров метакрилоилхлорида

№	ν , см ⁻¹	Отнесение		№	ν , см ⁻¹	Отнесение	
		транс-форма	цис-форма			транс-форма	цис-форма
1	30671.0	$2_1^0 1_2^0, 3_1^0$		69	32041.3	$2_0^1 1_1^2$	
2	30739.7	$2_1^0 1_5^3$		70	32051.5		$5_0^1 1_1^0$
3	30751.4		1_5^2	71	32061.1	$2_0^1 1_2^3$	
4	30758.3		1_2^0	72	32071.6	$3_0^1 1_1^0$	
5	30770.1			73	32081.5	$3_0^1 1_5^3$	
6	30781.1		1_3^1	74	32106.9	$2_0^1 1_0^2$	5_0^1
7	30795.9	2_1^0		75	32128.0		$5_0^1 1_1^1$
8	30803.6		1_4^2	76	32135.8	3_0^1	
9	30810.1		1_1^0	77	32148.8		$5_0^1 1_2^2$
10	30820.2	$2_1^0 1_1^1$		78	32159.6	$3_0^1 1_1^1$	
11	30849.6	$2_1^0 1_6^5$		79	32193.6	$2_0^1 1_5^7$	
12	30855.8		1_3^2	80	32202.9	$3_0^1 1_3^3$	
13	30864.1		0_0^0	81	32206.9		
14	30886.6		1_1^1	82	32288.7	$3_0^1 1_3^4$	
15	31071.7			83	32300.0	$2_0^1 1_2^6$	
16	31229.1	1_6^2		84	32341.5		
17	31233.0		1_0^5	85	32583.2		$5_0^1 2_0^1 1_2^0$
18	31280.6	1_8^4		86	32591.6		
19	31286.1		$2_0^1 1_3^0$	87	32603.5	5_0^1	
20	31293.7	1_5^2		88	32610.1		2_0^3
21	31298.2			89	32624.2	$5_0^1 1_1^1$	
22	31304.4	1_2^0		90	32636.3		$5_0^1 2_0^1 1_1^0$
23	31310.8		$2_0^1 1_4^1$	91	32648.7	$5_0^1 1_2^2$	
24	31316.2	1_6^3		92	32673.9		$5_0^1 2_0^1 1_2^1$
25	31328.7	1_3^1		93	32681.6		$5_0^1 2_0^1 1_7^4$
26	31340.3	1_7^4	$2_0^1 1_2^0$	94	32685.9	$5_0^1 2_0^1 1_7^0$	
27	31351.9	1_4^2		95	32690.0		$5_0^1 2_0^1$
28	31368.1	1_1^0		96	32696.8		$5_0^1 2_0^1 1_5^3$
29	31376.3	1_5^3		97	32726.2		$5_0^1 2_0^1 1_1^1$
30	31385.3		$2_0^1 1_4^2$	98	32749.3		$5_0^1 2_0^1 1_4^3$
31	31392.8	1_2^1		99	32758.8		
32	31400.7	1_6^4		100	32763.7		$5_0^1 2_0^1 1_2^2$
33	31407.8		$2_0^1 1_5^3$	101	32772.8		
34	31413.5	1_3^2		102	32807.6	$5_0^1 2_0^1 1_5^0$	
35	31421.6	1_7^5		103	32836.9		$5_0^1 2_0^1 1_4^4$
36	31431.0	0_0^0		104	32844.4	4_0^1	

Таблица 3. Окончание

№	ν , см ⁻¹	Отнесение		№	ν , см ⁻¹	Отнесение	
		транс-форма	цис-форма			транс-форма	цис-форма
37	31447.7		2_0^1	105	32851.5		$5_0^1 2_0^1 1_2^3$
38	31454.4	1_1^1		106	32872.0		$5_0^1 2_0^1 1_5^5$
39	31470.6		$2_0^1 1_1^1$	107	32890.4	$5_0^1 2_0^1 1_5^1$	$5_0^1 2_0^1 1_3^4$
40	31485.4	1_6^5		108	32995.4	$5_0^1 2_0^1 1_2^0$	$5_0^1 2_0^1 1_1^4$
41	31540.6	1_1^2		109	32998.9	$5_0^1 2_0^1 1_6^3$	
42	31546.2	1_5^5		110	33029.2		$5_0^1 2_0^1 1_2^5$
43	31564.4	1_2^3		111	33040.4		
44	31571.1			112	33057.4	$5_0^1 2_0^1 1_1^0$	
45	31576.9		$2_0^1 1_6^6$	113	33079.3	$5_0^1 2_0^1 1_2^1$	
46	31583.3	1_3^4		114	33094.8		
47	31596.6		$2_0^1 1_0^2$	115	33106.0	$5_0^1 2_0^1 1_7^5$	
48	31800.8			116	33120.0	$5_0^1 2_0^1$	
49	31813.3			117	33137.7	$4_0^1 2_0^1 1_5^1$	
50	31833.7	$2_0^1 1_3^1$		118	33225.2	$5_0^1 2_0^1 1_1^2$	
51	31844.5			119	33236.7		$5_0^2 1_2^0$
52	31851.0			120	33249.2		
53	31856.1	$2_0^1 1_4^2$		121	33296.7	$4_0^1 2_0^1 1_1^0$	
54	31862.5			122	33313.7	$4_0^1 2_0^1 1_5^6$	
55	31874.2	$2_0^1 1_5^3$		123	33344.5		5_0^2
56	31879.3	$2_0^1 1_1^0$		124	33360.3	$4_0^1 2_0^1$	
57	31885.0	$3_0^1 1_4^0$		125	33384.7	$4_0^1 2_0^1 1_1^1$	
58	31914.2	$2_0^1 1_3^2$		126	33406.2	$4_0^1 2_0^1 1_2^2$	
59	31920.9			127	33423.9	$4_0^1 2_0^1 1_3^3$	
60	31936.9	$2_0^1 1_4^3$		128	33573.8		
61	31942.4	2_0^1		129	33643.4		
62	31955.2	$2_0^1 1_5^4$		130	33653.4	$5_0^1 1_2^0$	
63	31976.3	$2_0^1 1_2^2$		131	33689.2		
64	31983.5	$3_1^0 1_8^4$		132	33702.0	$4_0^1 2_0^1 1_1^5$	
65	31995.2	$2_0^1 1_3^3$		133	33780.8	5_0^2	
66	32009.7	$3_0^1 1_2^0$		134	33846.0		
67	32023.9	$2_0^1 1_0^1$		135	34408.0		$5_0^2 2_0^2 1_2^0$
68	32029.7		2_0^2	136	34463.5		$5_0^2 2_0^2 1_1^0$

Примечание. Символ $\nu_{\nu'}^{\nu''}$ означает, что-переход происходит для колебания ν (см. табл. 1) с нижнего уровня ν'' на уровень ν' верхнего электронного состояния.

Таблица 4. Таблица Деландра от 0–0-перехода ($\nu = 31431.0 \text{ см}^{-1}$) *транс*-изомера метакрилоилхлорида

$\nu' \backslash \nu''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	36	28	22						
1		38	31	25					
2		41		34	27	20	16		
3			43			29	24		
4				46			32	26	18
5						42	40	35	

Примечание. Здесь и далее в таблицах Деландра приведены номера, соответствующие номерам линий в табл. 3.

Таблица 5. Таблица Деландра от $\nu' = 511 \text{ см}^{-1}$ ($\nu = 31942.4 \text{ см}^{-1}$) *транс*-изомера метакрилоилхлорида

$\nu' \backslash \nu''$	0	1	2	3	4	5	6
0	61	56					
1	67			50			
2	74	69	63	58	53		
3			71	65	60	55	49
4						62	
5							
6			83				
7						79	

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 3 приведены частоты измеренных полос поглощения УФ-спектра и предлагаемое нами отнесение большинства из них. Колебательная структура УФ-спектра метакрилоилхлорида публикуется впервые. Отнесение основано на построении таблиц Деландра (ТД): для 0–0-перехода, четырех частот возбужденного электронного состояния ($511, 705, 1689$ и 1928 см^{-1}) а также для частоты 635 см^{-1} основного состояния для *транс*-изомера. Для отнесения использованы также ТД для 0–0-перехода, двух частот возбужденного состояния (584 и 1826 см^{-1}) *цис*-изомера. Отметим,

что частоты 1689 и 1826 см^{-1} являются составными частотами валентных $\text{C}=\text{O}$ - и $\text{C}-\text{Cl}$ -колебаний соответственно *транс*- и *цис*-изомеров (табл. 1). Частота 1928 см^{-1} *транс*-изомера – составная частота валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ этого изомера (табл. 1). Почти точное совпадение крутильных уровней *транс*-изомера в разных таблицах Деландра – важный факт. Аналогичное совпадение крутильных уровней наблюдается и для *цис*-изомера. Это обеспечивает надежность отнесения полос.

Для автоматизации поиска повторяющихся интервалов и построения соответствующих ТД использовалась созданная нами ранее программа NONIUS [17]. Эта программа позволяет, в частности, найти длинные прогрессии и секвенции по крутильным частотам, которые являются строками, столбцами и диагоналями разных таблиц Деландра. Для метакрилоилхлорида это были прогрессии по частотам $64, 87, 53$ и 76 см^{-1} , которые относятся к крутильным колебаниям *транс*- и *цис*-изомеров в S_0 - и S_1 -состояниях (табл. 1). В табл. 4 и 5 приведены таблицы Деландра для 0–0-перехода и для частоты возбужденного электронного состояния $\nu' = 511 \text{ см}^{-1}$ *транс*-изомера. В табл. 6 приведена таблица Деландра для 0–0-перехода *цис*-изомера.

Таблица 6. Таблица Деландра от 0–0-перехода *цис*-изомера метакрилоилхлорида

$\nu' \backslash \nu''$	0	1	2	3	4	5
0	13	9	4			
1		14		6		
2				12	8	3
3						
4						
5	17					

Таблица 7. Уровни крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *транс*-формы метакрилоилхлорида в основном (S_0) состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра (в см^{-1})

Переход	ν_{0-0}	$\nu' = 511$	$\nu' = 705$	$\nu' = 1689$	$\nu' = 1928$	Среднее
0–1	63.6	64.2	63.6	63.3	63.8	63.7 ± 0.3
0–2	126.6	127.7	126.7	126.2	126.7	126.8 ± 0.6
0–3	189.1	190.2	189.1	188.8	188.9	189.2 ± 0.6
0–4	251.1	252.0	250.9	251.0	250.2	251.0 ± 0.6
0–5	312.5	312.9	312.0	312.8	310.7	312.2 ± 0.9
0–6	373.4	373.0	372.5	374.5		373.3 ± 0.8
0–7	433.7					433.7 ± 0.8
0–8	493.6					493.6 ± 0.8
ω_e	63.8	64.7	64.0	63.6	64.2	64.0 ± 0.5
$-x_{11}$	0.3	0.4	0.3	0.2	0.4	0.3 ± 0.08

Для определения всей системы крутильных уровней и вычисления гармонических частот (ω_e) и коэффициентов ангармоничности (x_{11}) крутильных колебаний *транс*- и *цис*-изомеров в S_0 - и S_1 -состояниях использовалась программа WOOD (табл. 7–10). Как видно из табл. 7, крутильные уровни *транс*-изомера основного (S_0) состояния находятся из разных ТД до высоких значений колебательных квантовых чисел ($\nu'' = 6–8$). Поскольку началами этих ТД являются полосы, соответствующие частотам возбужденного состояния, крутильные уровни S_0 -состояния, как это было показано ранее [10], не искажены. Для них наблюдается хорошее совпадение всей системы уровней крутильного колебания, величин ω_e и x_{11} , полученных в разных таблицах Деландра. Многократное их подтверждение (табл. 7) обеспечивает надежность их значений.

Полученная нами частота 0–1-перехода *транс*-изомера метакрилоилхлорида, равная $63.7 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}$, в S_0 -состоянии отличается от полученной для этого изомера в работе [12] (55.7 см^{-1}). Интервал, равный $53.2 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемый в УФ-спектре, отнесен нами к 0–1-переходу *цис*-изомера. Основанием для этого служат другие более высокие переходы (до $\nu'' = 5$) с кратными частотами, найденные в таблицах Деландра от 0–0-перехода, $\nu' = 584 \text{ см}^{-1}$ и $\nu' = 1826 \text{ см}^{-1}$ *цис*-изомера (см. табл. 8). Следует отметить, что в ИК-фурье-спектре в области 64 см^{-1} наблюдается полоса поглощения, однако авторы игнорируют этот факт [12, стр. 295]. Для 0–1-перехода *цис*-изомера авторы [12] предлагают частоту 40.5 см^{-1} , которая в ИК-спектре [12] не наблюдается.

Полученные нами уровни крутильных колебаний обеих изомерных форм метакрилоилхлорида (табл. 7, 8) использовались для построения потенциальной функции внутреннего вращения в S_0 -состоянии по программе TORSIO и для вычисления барьера внутреннего вращения (ВВ) [18]. Оказа-

лось, что барьер ВВ, полученный по нашим экспериментальным уровням для обеих изомерных форм молекулы, хорошо согласуется с полученным при квантово-механическом расчете [12]. Это подтверждает надежность определения уровней крутильных колебаний обеих изомерных форм исследуемой молекулы в нашей работе. Вместе с тем, барьер ВВ, полученный по экспериментальным крутильным уровням *транс*- и *цис*-изомеров из ИК-фурье-спектров отличаются от их расчетного значения в ~ 2 раза [12].

Уровни возбужденного состояния *транс*-изомера молекулы, полученные из таблиц Деландра от 0–0-перехода (табл. 4) подтверждены несколькими крутильными уровнями в таблице Деландра с началом $\nu'' = 635 \text{ см}^{-1}$, соответствующим фундаментальной частоте основного состояния. Крутильные уровни *транс*-изомера в S_1 -состоянии от $\nu' = 705 \text{ см}^{-1}$ должны быть искажены из-за колебательного взаимодействия. Однако они в пределах ошибок оказались близки к крутильным уровням

Таблица 8. Уровни крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *цис*-формы метакрилоилхлорида в основном (S_0) состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра (в см^{-1})

Переход	ν_{0-0}	$\nu' = 584$	$\nu' = 1826$	Среднее
0–1	53.1	53.4	53.2	53.2 ± 0.2
0–2	105.9	106.7	106.0	106.2 ± 0.4
0–3	158.5	159.8	158.6	159.0 ± 0.7
0–4	210.8	212.7	210.9	211.5 ± 1.0
0–5	262.9		262.8	262.9 ± 0.1
0–6			314.5	314.5 ± 0.8
0–7			365.9	365.9 ± 0.8
ω_e	53.2	53.5	53.3	53.3 ± 0.1
$-x_{11}$	0.1	0.1	0.1	0.1 ± 0.02

Таблица 9. Уровни крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *транс*-изомера метакрилоилхлорида в возбужденном (S_1) состоянии (в см^{-1}), полученные из нескольких таблиц Деландра

Переходы	ν_{00}	$\nu' = 705$	$\nu' = 511$	$\nu'' = 635$	Среднее
0–1	86.6	86.4	86.4	86.6	86.5 ± 0.1
0–2	172.5	172.1	172.3	172.6	172.4 ± 0.2
0–3	257.7	257.2	257.8	258.0	257.7 ± 0.2
0–4	342.3	341.7	342.8	343.0	342.5 ± 0.6
0–5	426.2	425.4	427.4	427.4	426.6 ± 1.0
ω_e	86.9	86.7	86.7	86.8	86.8 ± 0.1
$-x_{11}$	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3 ± 0.05

таблицы Деландра от 0–0-перехода. Вероятно, это связано с тем, что коэффициент перекрестной ангармоничности x_{13} близок к нулю. Уровни крутильного колебания для частоты $\nu' = 511 \text{ см}^{-1}$ также должны быть искажены. Для этой частоты по формуле:

$$\nu = \omega'_{1e} \nu'_1 + x'_{11} \nu'_1 (\nu'_1 + 1) + x'_{1n} \nu'_1 \nu'_n, \quad (4)$$

был вычислен коэффициент перекрестной ангармоничности $x'_{12} = -4.4 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$. Уровни крутильного колебания *транс*-изомера в S_1 -состоянии, полученные из таблицы Деландра от $\nu' = 511 \text{ см}^{-1}$, приведены в табл. 9 с учетом этой перекрестной ангармоничности.

Все уровни *транс*-изомера в S_1 -состоянии, полученные из четырех таблиц Деландра, приведены в табл. 9. Они демонстрируют хорошее согласие для всех уровней крутильного колебания *транс*-изомера в S_1 -состоянии.

Поскольку частоты основного состояния *цис*-изомера в нашем спектре отсутствуют, уровни крутильного колебания этого изомера подтверждены уровнями таблиц Деландра с частотами $\nu' = 584 \text{ см}^{-1}$ и $\nu' = 1826 \text{ см}^{-1}$. На основе этих ТД по формуле (4) были найдены коэффициенты перекрестной ангармоничности: $x'_{12} = -0.4 \pm 0.1$ и $15.1 \pm$

$\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ для составной частоты 1826 см^{-1} . В табл. 10 уровни крутильного колебания *цис*-изомера в S_1 -состоянии в ТД от $\nu' = 584 \text{ см}^{-1}$ и $\nu' = 1826 \text{ см}^{-1}$ приведены с учетом этих перекрестных ангармоничностей. Как видно из табл. 10, все крутильные уровни *цис*-изомера в S_1 -состоянии совпадают в пределах ошибок до $\nu = 5$ в трех ТД. В табл. 7–10 приведены среднеквадратичные ошибки для средних значений крутильных уровней.

По уровням крутильных колебаний обеих изомерных форм молекулы метакрилоилхлорида построена ПФВВ в S_1 -состоянии [18].

Таким образом, выявлены существенные отличия предлагаемой системы крутильных уровней *транс*- и *цис*-изомеров молекулы метакрилоилхлорида от рекомендованных ранее в работе [12]. Авторы [12] основывались на анализе фурье-спектра в далекой ИК-области, который, на наш взгляд, ошибочен. Расхождение в значениях крутильных уровней полученных двумя методами, к сожалению, не является единственным. Оно наблюдалось и ранее для молекул бензальдегида, бензоилхлорида, акрилоилхлорида и др. [8, 10]. Эти факты заставляют нас считать тему сравнения достоинств и недостатков этих двух основных методов получения информации о крутильных переходах, необходимых для построения ПФВВ органических молекул, по-прежнему актуальной.

Таблица 10. Уровни крутильного колебания и значения ω_e и x_{11} для *цис*-изомера метакрилоилхлорида в возбужденном (S_1) электронном состоянии (в см^{-1}), полученные из нескольких таблиц Деландра

Переходы	ν_{00}	$\nu' = 584$	$\nu' = 1826$	Среднее
0–1	75.8	75.5	75.6	75.6 ± 0.2
0–2	150.5	150.5	150.5	150.5 ± 0.1
0–3	224.4	225.1	224.5	224.7 ± 0.3
0–4	297.3		297.9	297.6 ± 0.3
0–5	369.2		370.6	369.9 ± 0.7
ω_e	76.2	76.1	76.5	76.2 ± 0.2
$-x_{11}$	0.5	0.3	0.4	0.4 ± 0.1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1977. Т. 18. № 2. С. 170.
2. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Там же. 1979. Т. 20. № 1. С. 23.
3. Глебова Л.А., Абраменков А.В., Марголин Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 6. С. 1030.
4. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 1. С. 20.
5. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.

6. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 2000. Т. 41. № 1. С. 16.
7. Королева Л.А., Иванникова В.В., Тюлин В.И. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 324.
8. Королева Л.А., Тюлин В.И., Иванникова В.В. и др. // Там же. 2006. Т. 80. № 2. С. 296.
9. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К. и др. // Там же. 2007. Т. 81. № 1. С. 40.
10. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 313.
11. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. С. 143.
12. Durig J.R., Brletic P.A., Li Y.S. et al. // J. Mol. Struct. 1990. V. 223. P. 291.
13. Kewiey R.C., Hemphill D.C., Curl R.F. // J. Mol. Spectr. 1972. V. 44. P. 443.
14. Латыпова Р.Г., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 849.
15. Глебова Л.А. Поворотная изомерия ненасыщенных карбонильных соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. С. 114.
16. Баженова Л.Н. Колебательные спектры *цис*- и *транс*-конформеров α,β -ненасыщенных карбонильных соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985. С. 55.
17. Матвеев В.К., Тюлин В.И. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 363.
18. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 6. С. 1098.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ
МОЛЕКУЛЫ МЕТАКРИЛОИЛХЛОРИДА В ОСНОВНОМ
И ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ© 2009 г. Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев,
С. В. Краснощекоев, Ю. А. Пентин

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

E-mail: likky7371@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.05.2008 г.

На основе систем уровней крутильных колебаний *транс*- и *цис*-изомеров молекулы метакрилоилхлорида в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях, полученных из анализа колебательной структуры УФ-спектра в газовой фазе, восстановлены потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) молекулы в обоих электронных состояниях. При расчете кинематического фактора F в S_0 - и S_1 -состояниях учтена релаксация геометрических параметров как функция угла внутреннего вращения. Параметры ПФВВ в S_0 -состоянии существенно отличаются от параметров, полученных по крутильным уровням ИК-фурье-спектра и подтверждаются квантово-механическим расчетом.

Главной задачей исследований, связанных с внутренним вращением (ВВ) молекул, является построение потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ), выявление закономерностей в параметрах V_n и сравнение ее с теоретическими расчетами. Потенциальная функция одномерного внутреннего вращения имеет вид:

$$V(\varphi) = (1/2)\sum V_n(1 - \cos(n\varphi)), \quad (1)$$

где φ – угол поворота одной группы атомов (“волчка”) относительно другой (“остова”).

Величины гармоник V_n аккумулируют всю информацию о крутильных уровнях и приведенном моменте, полученную из эксперимента. Они отражают суммарный эффект всех возможных межатомных взаимодействий в рядах молекул определенного типа, что позволяет устанавливать закономерности в величинах V_n и строить конкретные модели таких взаимодействий. Нами на протяжении более чем 30 лет рассматривается ВВ в рядах α,β -ненасыщенных карбонильных соединений: $R_4R_3C=CR_2-COR_1$, где $R_1=H, F, Cl$; $R_2=H, CH_3$; $R_3=R_4=H, CH_3$ и бензойных соединений C_6H_5-COR , где $R=H, F, Cl$.

Потенциальную функцию внутреннего вращения (1) для конкретной молекулы можно восстановить по экспериментальным значениям уровней крутильных колебаний ее поворотного-изомерных форм. Эти данные могут быть получены различными методами: из микроволновых спектров, из ИК-фурье-спектров, из анализа колебательной структуры УФ-спектров в газовой фазе. Для молекул исследуемых классов соединений нами построены ПФВВ в основном (S_0) и возбуж-

денном (S_1) состояниях по экспериментальным значениям уровней крутильных колебаний *транс*- и *цис*-изомерных форм этих молекул в обоих электронных состояниях [1–7].

В настоящей работе определены параметры V_n ПФВВ в S_0 - и S_1 -состояниях для молекулы метакрилоилхлорида ($CH_2=C(CH_3)-COCl$). Как и в предыдущих работах [1–7], уровни крутильных колебаний двух поворотных изомеров этой молекулы (*s-транс* и *s-цис*) в обоих электронных состояниях получены из анализа колебательной структуры УФ-спектра в газовой фазе. Эти уровни удается определить до высоких квантовых чисел v из многочисленных таблиц Деландра, построенных для частот обеих изомерных форм метакрилоилхлорида [8]. На основании построенных таблиц Деландра проведено отнесение большинства ($\approx 85\%$) наблюдаемых полос поглощения колебательной структуры УФ-спектра этой молекулы [8]. Микроволновые спектры для молекул этого типа, как известно, не позволяют с достаточной точностью определить уровни крутильных колебаний для высоких значений колебательного квантового числа v [9]. В ИК-фурье-спектрах, наоборот, по непосредственно наблюдаемым полосам поглощения крутильных колебаний можно определить значения нескольких крутильных уровней отдельных изомерных форм молекул со сравнительно высокой точностью [10–15].

Метод, связанный с анализом колебательной структуры УФ-спектра часто оказывается более надежным по сравнению с методом анализа ИК-фурье-спектра. Этот вывод подтверждается прежде всего результатами квантово-механиче-

Таблица 1. Геометрические параметры (длины связей, Å; углы, град.) *транс*- и *цис*-изомеров молекулы метакрилоилхлорида в основном (S_0) электронном состоянии по данным настоящей работы и [14, 19]

Связь	[14]	[19]	расчет	расчет	[19]	Угол	[14]	[19]	расчет	расчет	[19]	
	транс			цис				транс			цис	
C1–C2	1.492	1.497	1.476	1.496	1.497	C1–C2=C3	122.7	124.2	122.6	115.5	124.2	
C2=C3	1.342	1.336	1.330	1.344	1.336	C2–C1=O	123.9	125.8	124.0	127.0	125.8	
C1=O	1.191	1.189	1.196	1.195	1.189	C2–C1–Cl	116.1	114.8	114.9	114.4	114.8	
C1–Cl5	1.792	1.792	1.815	1.825	1.792	C1–C2–C6	114.0	115.3	114.5	121.0	115.3	
C2–C6	1.509	1.497	1.505	1.506	1.497	C2–C6–H(7,8,9)		109.0	110.7	110.5	109.0	
C6–H(CH ₃)	1.090	1.092	1.093	1.093	1.092	C2–C3–H(10,11)		120.0	121.0	121.5	120.0	
C3–H(CH ₂)	1.085	1.084	1.084	1.085	1.084							

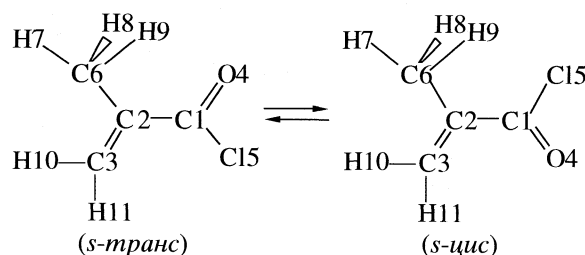
ских расчетов параметров V_n [14, 16, 17]. Они значительно лучше согласуются со значениями V_n наших работ, и отличаются от полученных V_n из фурье-спектров [11, 12, 14]. Это обстоятельство связано с объективными трудностями анализа ИК-фурье-спектров. Как показано в работе [18], этот метод испытывает определенные трудности при отнесении наблюдаемых полос поглощения. Кроме того, он не имеет возможности выявить часто встречающийся резонанс Ферми между крутильными уровнями и другими колебательными частотами, а так же наложение уровней крутильного колебания разных поворотных изомеров. Это часто приводит к ошибочной нумерации полос поглощения крутильных колебаний в ИК-фурье-спектре и, как следствие, ведет к неправильному восстановлению уровней этих колебаний для каждого изомера. Следствием этого является ошибочное определение параметров V_n .

Многочисленное повторение крутильных уровней обеих изомерных форм молекул в S_0 - и S_1 -состояниях в различных таблицах Деландра обеспечивает надежность их определения. В нашем методе резонанс Ферми между крутильными уровнями легко обнаруживается по смещению столбца (или строки) в таблицах Деландра.

Микроволновые спектры для молекул с высокими барьерами ВВ используются в основном для определения геометрических параметров молекул, необходимых для вычисления приведенных моментов инерции. Такой спектр молекулы метакрилоилхлорида [14] получен ранее только для более устойчивого *s-транс*-изомера. В работе [14] определены главные моменты инерции *s-транс*-изомера: $I_A = 105.614$ а.е.м. Å², $I_B = 224.739$ а.е.м. Å², $I_C = 325.727$ а.е.м. Å². Полученное значение дефекта инерции для основного состояния *транс*-изомера молекулы метакрилоилхлорида подтверждает его плоское строение. Микроволновой спектр *цис*-изомера исследуемой молекулы не изучен, но по аналогии с молекулой акрилоилхло-

рида [9] для этого изомера можно принять плоское строение [8, 14].

В табл. 1 приведены все геометрические параметры обоих изомеров метакрилоилхлорида в S_0 -состоянии, причем разные методы имеют различные особенности. Например, авторы работы [19] при изучении молекулярной структуры метакрилоилхлорида методом газовой электронной дифракции вынуждены принять одинаковыми некоторые геометрические параметры (табл. 1). Нами проведена дополнительная оптимизация геометрии *транс*-изомера метакрилоилхлорида в основном электронном состоянии (табл. 1)



до более точного совпадения рассчитанных величин I_A , I_B , I_C с экспериментальными значениями [14]. Для обоих изомеров в основном состоянии принята геометрия с учетом различия их квантово-механических параметров (табл. 1).

Геометрические параметры конформеров в возбужденном электронном состоянии оценены по аналогии с определенными изменениями по отношению к основному состоянию для молекул акролеина и глиоксаля [20, 21] (табл. 2), как это делалось ранее для молекулы акрилоилхлорида [7].

Для расчета параметров V_n в каждом из электронных состояний по программе TORSIO [22] использовались усредненные по разным таблицам Деландра значения уровней крутильных колебаний обеих форм метакрилоилхлорида [8], разность энергии конформеров в газовой фазе и разложение в ряд Фурье приведенного момента

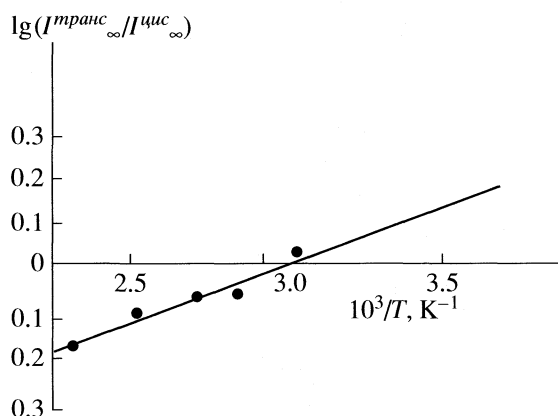
Таблица 2. Геометрические параметры (длины связей, Å; углы, град.) *транс*- и *цис*-изомеров молекулы метакрилоилхлорида в возбужденном (S_1) электронном состоянии

Связь	<i>транс</i>	<i>цис</i>	Угол	<i>транс</i>	<i>цис</i>
C1–C2	1.470	1.470	C1–C2=C3	125.7	124.0
C2=C3	1.353	1.353	C2–C1=O	125.1	127.0
C1=O	1.224	1.224	C2–C1–Cl	113.9	115.0
C1–Cl5	1.817	1.817	C1–C2–C6	115.0	116.0
C2–C6	1.503	1.503	C2–C6–H(7,8,9)	110.0	110.0
C6–H(7,8,9)	1.091	1.091	C2–C3–H(10,11)	121.0	121.0
C3–H(10,11)	1.088	1.088			

инерции с учетом релаксации. Разность энергии конформеров молекулы метакрилоилхлорида ($400 \pm 20 \text{ см}^{-1}$) определена нами по температурной зависимости интенсивности пары полос 1753 и 1778 см^{-1} в ИК-спектрах в газовой фазе, отнесенных к C=O-валентному колебанию *s-транс*- и *s-цис*-изомеров соответственно (рис. 1). В работе [14] для ΔH в газовой фазе приведена близкая величина $407 \pm 42 \text{ см}^{-1}$. В жидкости разность энергии определялась по температурной зависимости интенсивности пары полос 1640 и 1619 см^{-1} в ИК-спектре, отнесенных к C=C-валентному колебанию *s-транс*- и *s-цис*-изомеров соответственно. Разность энергии двух изомеров метакрилоилхлорида в жидкой фазе равна $490 \pm 40 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

При построении $V(\varphi)$ для молекулы метакрилоилхлорида для каждого электронного состояния по программе TORSIO следующим образом учитывалась релаксация геометрической структуры. Сначала кривые

$$F(\varphi) = F_0 + \sum F_k \cos(k\varphi), \quad (2)$$

**Рис. 1.** Зависимость отношения интегральных интенсивностей полос *транс*- и *цис*-изомеров (1753 см^{-1} – *транс*, 1778 см^{-1} – *цис*) метакрилоилхлорида в газовой фазе от обратной температуры.

были рассчитаны в приближении жесткого волчка с фиксированными геометрическими параметрами *транс*- и *цис*-изомеров: $F_{tras}(\varphi)$ и $F_{cis}(\varphi)$. На втором этапе учитывались результаты квантово-механических расчетов методом B3LYP в промежуточных точках φ . Смешанная кривая $F(\varphi)$ раскладывается в ряд Фурье (2) (табл. 3). Разность энергии конформеров в возбужденном состоянии (S_1) оценена как $-170 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, поскольку справедливо уравнение $\delta v_{00} = \Delta H'' - \Delta H'$ (анализ УФ-спектра приведен в [8]).

Для определения параметров V_n ПФВВ программа TORSIO оптимизирует крутильные уровни так, чтобы расчетные уровни были близки к экспериментальным (табл. 4). Значения параметров V_n в S_0 - и S_1 -состояниях, полученные в результате анализа колебательной структуры УФ-спектра для молекулы метакрилоилхлорида публикуются впервые (табл. 5). Параметры V_n , вычисленные из системы уровней крутильных колебаний изомеров этой молекулы из ИК-фурье-спектров, существенно отличаются [14] (табл. 5).

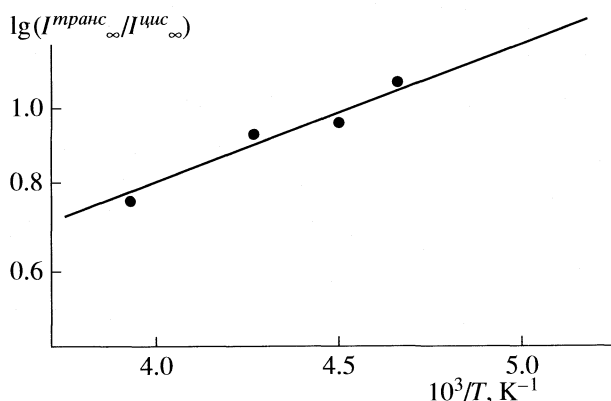
**Рис. 2.** Зависимость отношения интегральных интенсивностей полос *транс*- (1640 см^{-1}) и *цис*- (1619 см^{-1}) изомеров метакрилоилхлорида в жидкой фазе от обратной температуры.

Таблица 3. Коэффициенты разложения $F(\varphi)$ в ряд Фурье

K	$F_k(S_0)$	$F_k(S_1)$
1	-0.0050	0.0010
2	0.0120	0.0038
3	-0.0010	0.0001
4	0.0020	0.0000
5	0.0000	0.0000
6	-0.0010	0.0000

Примечание. Значения F_0 для S_0 - и S_1 -состояний равны 0.5200 и 0.5261 соответственно.

Как видно из табл. 5, величина барьера ВВ, приведенная авторами [14] из квантово-механического расчета в базисе 6-31G* в пределах ошибок совпадает с значением барьера ВВ в настоящей работе, что почти в 2 раза превышает экспериментальный барьер работы [14]. Причиной этого является ошибочное определение значений крутильных уровней *транс*- и *цис*-изомеров в ИК-фурье-спектре, как показано в [8], что привело также к ошибкам в параметрах V_n [14].

Значения V_n , определенные по крутильным уровням изомерных форм метакрилоилхлорида, полученные из анализа колебательной структуры УФ-спектра, вполне укладываются в отмеченные ранее закономерности для исследуемого класса α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Сохраняет величину $V_2 \approx 1800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, параметр V_4 всегда меньше нуля, что сглаживает главный минимум ПФВВ. Параметры V_n в возбужденном состоянии (S_1) также приведены в табл. 5. Они в целом подтверждают общие закономерности в величинах V_n для ПФВВ этого состояния (см. [23]).

Таким образом, многократность повторений крутильных уровней обеих изомерных форм молекул в многочисленных таблицах Деландра, полученных при анализе колебательной структуры УФ-спектра, обеспечивает их надежное определение, и правильные значения полученных по ним параметров V_n ПФВВ. Этот результат для основного состояния (S_0) подтверждается также независимо проведенными квантово-механическими расчетами (см. табл. 6) в настоящей работе и работе [14] (табл. 5). Кроме того, следует отметить, что такое согласие является правилом для

Таблица 4. Сравнение экспериментальных и расчетных уровней крутильных колебаний *транс*- и *цис*-изомеров метакрилоилхлорида в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях (TORSIO) (в см^{-1})

Переход	$S_0(\text{транс})$		$S_0(\text{цис})$		$S_1(\text{транс})$		$S_1(\text{цис})$	
	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет
0-1	63.7(3)	63.53	53.2(2)	53.26	86.5(1)	86.73	75.6(2)	75.54
0-2	126.8(6)	126.56	106.2(4)	106.20	172.4(2)	172.57	150.5(1)	150.39
0-3	189.2(6)	189.07	159.0(7)	158.79	257.7(2)	257.52	224.7(3)	224.55
0-4	251.0(6)	251.06	211.5(10)	211.04	342.5(6)	341.61	297.6(3)	298.02
0-5	312.2(9)	312.51	262.9(1)	262.91	425.8(8)	424.81	369.9(7)	370.80
0-6	373.3(8)	373.42	314.5(8)	314.41				
0-7	433.7(8)	433.78	365.9(8)	365.51				

Таблица 5. Параметры V_n потенциальной функции внутреннего вращения в основном (S_0), возбужденном (S_1) электронных состояниях и барьер внутреннего вращения $\Delta H^\ddagger$ в S_0 -состоянии

V_n и барьер ВВ	S_0			S_1	
	Данная работа	[23]	Опыт [14]	Данная работа	[23]
V_1	300 ± 20	250 ± 40	288 ± 2	-400 ± 50	-420 ± 80
V_2	1780 ± 40	1800 ± 100	813 ± 37	2700 ± 200	2600 ± 200
V_3	100 ± 10	110 ± 20	120 ± 3	240 ± 50	230 ± 50
V_4	-35 ± 10	-65 ± 25	39 ± 5	130 ± 30	120 ± 50
$\Delta H^\ddagger_{\text{транс-цис}}$	1980 ± 80	1980 ± 80	1056 (1877)		
$\Delta H^\ddagger_{\text{цис-транс}}$	1580 ± 80	1580 ± 80	649 (1458)		

Примечание. Курсивом выделено значение V_6 ; величины в скобках – расчет [14].

Таблица 6. Изменение структурных параметров молекулы метакрилоилхлорида в зависимости от угла φ° (квантово-механические расчеты по методу B3LYP/6-31 + G(d,p); R_i – в Å, α_j – в град.)

Связь	Параметр	транс $\varphi = 0$	$\varphi = 30$	$\varphi = 60$	$\varphi = 90$	$\varphi = 120$	$\varphi = 150$	цис $\varphi = 180$
C1–C2	R_1	1.4894	1.4906	1.4955	1.4986	1.4945	1.4940	1.4965
C2=C3	R_2	1.3416	1.3408	1.3381	1.3357	1.3394	1.3430	1.3440
C1=O	R_3	1.1964	1.1956	1.1934	1.1907	1.1917	1.1940	1.1951
C1–C1	R_4	1.8252	1.8246	1.8229	1.8280	1.8308	1.827	1.825
C2–C6	R_5	1.5096	1.5096	1.5090	1.5082	1.5073	1.506	1.506
C3–H10	R_6	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086
C3–H11	R_7	1.083	1.083	1.085	1.085	1.085	1.085	1.084
C6–H7	R_8	1.092	1.092	1.093	1.093	1.093	1.093	1.093
C6–H8,9	R_9	1.095	1.095	1.096	1.096	1.095	1.095	1.094
C1C2C3	α_1	122.4	121.4	119.6	119.5	117.0	115.7	115.5
C2C1O	α_2	124.7	125.0	125.65	127.4	127.8	127.1	126.9
C2C1C1	α_3	116.7	115.9	114.6	112.6	112.8	113.9	114.4
C1C2C6	α_4	113.8	114.2	114.8	114.86	118.0	120.3	121.0
C2C3H1	α_5	120.4	120.4	120.6	120.6	120.8	120.8	120.8
C2C3H2	α_6	122.2	122.1	122.0	122.2	121.8	121.4	121.3
$F(\varphi)$, см ⁻¹		0.528	0.517	0.5105	0.504	0.512	0.528	0.537
$V(\varphi)$, см ⁻¹		0	300	1260	1828	1247	560	382

всех изученных нами молекул указанных классов [14, 16, 17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глебова Л.А., Абраменков А.В., Марголин Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. 1979, Т. 20. № 6. С. 1030.
- Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 3. С. 234.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пен-тин Ю.А. // Там же. 1998. Т. 39. № 1. С. 20.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пен-тин Ю.А. // Там же. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пен-тин Ю.А. // Там же. 2000. Т. 41. № 1. С. 16.
- Королева Л.А., Иванникова В.В., Тюлин В.И. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 324.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К. и др. // Там же. 2007. Т. 81. № 1. С. 40.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пен-тин Ю.А. // Там же. 2009. Т. 83. № 6. С. 1090.
- Латыпова Р.Г., Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Поздеев Н.М. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 849.
- Durig J.R., Church J.S., Compton D.A.C. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 3. P. 1175.
- Durig J.R., Brletic P.A., Church J.S. // Ibid. 1982. V. 76. P. 1723.
- Durig J.R., Bist H.D., Furic K., Qiu J. // J. Mol. Struct. 1985. V. 129. P. 45.
- Durig J.R., Berry R.J., Groner P. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 11. P. 6303.
- Durig J.R., Brletic P.A., Li Y.S. et al. // J. Mol. Struct. 1990. V. 223. P. 291.
- Durig J.R., Yin L., Yanping J. // Chem. Phys. 1996. V. 213. P. 181.
- Penner G.H., George P., Bock C.W. // J. Mol. Struct. 1987. V. 152. P. 201.
- Laskowski B.C., Joffe R.L., Komornicki A. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 11. P. 5089.
- Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пен-тин Ю.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 313.
- Postmyr L., Hagen K., Shen Q. // J. Mol. Struct. 1991. V. 244. P. 17.
- Тюлин В.И., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 92.
- Тюлин В.И., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ле Хыу Хо // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 287.
- Абраменков Ф.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 5851.
- Глебова Л.А. Поворотная изомерия ненасыщен-ных карбонильных соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 114 с.

САМОПРОИЗВОЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛЯРНОЙ ЖИДКОСТИ
ВБЛИЗИ ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2009 г. Л. И. Меньшиков, П. О. Федичев

ФГУ РНЦ “Курчатовский институт”, Москва

E-mail: mleonid1954@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2008 г.

На основе феноменологической векторной модели обсуждены эффекты параллельной ориентации и самопроизвольной поляризации молекулярных дипольных моментов полярного вещества вблизи гидрофобной поверхности.

Многие свойства воды (для определенности будем рассматривать жидкую воду) обусловлены водородными связями между ее молекулами [1]. С гидрофобными веществами вода не образует водородных связей, поэтому дипольные моменты $\mathbf{d}$ ее молекул у поверхностей раздела располагаются преимущественно параллельно этим поверхностям: $d_{\perp} \approx 0$ – эффект параллельной ориентации (ЭПО). При таком расположении молекулы воды сохраняют наибольшее число водородных связей: три из четырех. Этот вывод получен в молекулярно-динамических (МД) расчетах [2–4]. Цель данной работы – показать, что в приповерхностном слое воды (и льда) возникает сегнетоэлектрический дальний порядок – эффект гидрофобной поверхности (ЭСП): оставаясь параллельными поверхности, векторы дипольных моментов молекул выстраиваются в одном направлении. Соответствующим параметром порядка является параллельный поверхности средний вектор поляризации $\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{d} \rangle / d_0 = \text{const}$, где d_0 – модуль дипольного момента молекулы. Другая цель работы – представить феноменологическую непрерывную векторную модель полярных жидкостей (ВМПЖ) [5], применение которой может существенно ускорить численные расчеты комплексов из взаимодействующих макромолекул [6].

В ВМПЖ предполагается, что электрические свойства полярной жидкости обусловлены действием двух противоположных свойств, двух типов взаимодействия между молекулами: дальнего действующего диполь-дипольного (G_{dd}) и короткодействующего взаимодействия (G_H), обусловленного водородными связями между ними. Энергия Гиббса жидкости является функционалом от $\mathbf{s}(\mathbf{r})$:

$$G(\mathbf{s}(\mathbf{r})) = G_H + G_{dd} + G_e + G_S. \quad (1)$$

Слагаемое G_e описывает взаимодействие поляризованной жидкости с ионами:

$$G_e = -\int P_0 \mathbf{s}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_e(\mathbf{r}) dV.$$

Здесь $P_0 = nd_0 = 1.5 \times 10^7$ В/см = 4×10^4 CGS (численные значения приводятся для воды), n – плотность молекул, $\mathbf{E}_e$ – внешнее электрическое поле ионов в отсутствие жидкости. Поверхностный член $G_S = G_S(\mathbf{s}_\Gamma)$ ответствен за короткодействующее взаимодействие жидкости с погруженными в нее телами, $\mathbf{s}_\Gamma$ – вектор поляризации на поверхности раздела Γ жидкости и тел. Слагаемое

$$G_H = P_0^2 \int \left[\frac{C}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial s_\alpha}{\partial x_\beta} + V(s^2) \right] dV,$$

где $C \sim 5 \times 10^{-15}$ см² – феноменологическая постоянная, а функция $V(s^2)$ описывает короткодействующее взаимодействие молекул. Их дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие описывается слагаемым:

$$G_{dd} = \int \frac{\mathbf{E}_p^2}{8\pi} dV.$$

Здесь $\mathbf{E}_p(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \phi_p(\mathbf{r})$, и $\phi_p(\mathbf{r})$ – поле и потенциал поляризационных зарядов с плотностью $\rho_p = -\text{div} \mathbf{P}$, где $\mathbf{P} = P_0 \mathbf{s}$ – вектор электрической поляризации. Для заданной поляризации $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ потенциал $\phi_p(\mathbf{r})$ находится из уравнения Пуассона $\Delta \phi_p = -4\pi \rho_p$. Полное поле в жидкости равно $\mathbf{E} = \mathbf{E}_p + \mathbf{E}_e$.

Минимизация (1) при условии $\delta \mathbf{s}_\Gamma = 0$ дает “уравнение движения”

$$-P_0^2 C \Delta \mathbf{s} + 2P_0^2 V'(s^2) \mathbf{s} - P_0 \mathbf{E} = 0. \quad (2)$$

Для бесконечной жидкости в однородном электрическом поле из (2) получаем

$$2P_0^2 V'(s^2) \mathbf{s} = P_0 \mathbf{E}.$$

В слабом ($E \ll P_0$) поле $s \ll 1$. С точностью до $\sim s^2$ имеем

$$V(s^2) \approx (A/2) s^2(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $A = 4\pi/(\epsilon - 1) \approx 0.16$, $\epsilon \equiv \epsilon(\omega = 0, \mathbf{k} = 0) \approx 81$. Здесь $\epsilon(\omega, \mathbf{k}) \equiv \epsilon_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k}) \hat{k}_\alpha \hat{k}_\beta$, $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$, $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{k})$ – тензор ди-

электрической проницаемости. Для статической диэлектрической проницаемости получаем

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \equiv \varepsilon(\omega = 0, \mathbf{k}) = \frac{ck^2 + A + 4\pi}{ck^2 + A} = \varepsilon \frac{R_D^2 k^2 + 1}{L_T^2 k^2 + 1}.$$

Отсюда видно, что в векторной модели полярное вещество характеризуется двумя масштабами: $R_D = [C/(A + 4\pi)]^{1/2} \sim 0.3$ и $L_T = (C/A)^{1/2} \sim 2$ нм (в [5] они названы доменами и сверхдоменами). В согласии с опытами (см., например, [7]) на больших масштабах ($k \ll L_T^{-1}$) имеем $\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \varepsilon$, на малых ($k \gg R_D^{-1}$) – значение $\varepsilon(\mathbf{k}) \approx 1$. Наличие двух масштабов согласуется с частотной зависимостью $\varepsilon(\omega) \equiv \varepsilon(\omega, \mathbf{k} = 0)$ [1, 5, 8, 9].

В сильном поле поляризация становится предельной: $s \rightarrow 1$ при $E \gg P_0$. Поэтому $V(s^2) \rightarrow +\infty$ при $s \rightarrow 1$. Из физических соображений $V(1) \sim 1$. Более детальные сведения о функции $V(s^2)$ может дать МД.

Поясним физический смысл энергии (1). Варьируя ее по полю $\mathbf{E}_e(\mathbf{r})$ при $\delta \mathbf{s}(\mathbf{r}) = 0$, получаем

$$\delta G = - \int \mathbf{P} \delta \mathbf{E}_e dV.$$

Отсюда ясно, что (1) – это полная энергия Гиббса системы G_{total} за вычетом энергии внешнего поля (см., например, [10], §11):

$$G = G_{\text{total}} - \int \frac{\mathbf{E}_e^2}{8\pi} dV.$$

Другими словами, $G = G_{\text{solv}}$, где G_{solv} – энергия сольватации тела, т.е. изменение полной энергии Гиббса при помещении тела в полярную жидкость. В качестве примера рассмотрим случай линейного диэлектрика, для которого формула (3) является точной. В рамках приближения Борна для сольватированных ионов (см., например, [11, 12]) жидкость находится на расстояниях $r > R_B$ от них (R_B – “радиус” иона), область $r < R_B$ пуста ($\varepsilon = 1$). Величина энергии сольватации иона, рассчитанная по формуле (1), совпадает с известным результатом для линейной среды:

$$\Omega_{\text{solv}} = \Omega_H + \Omega_{\text{dd}} + \Omega_e = \frac{q^2}{2R_B} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right),$$

где q – заряд иона,

$$\Omega_H = \int_{r > R_B} \frac{A}{2} P^2 dV = \frac{q^2}{2R_B} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon^2} \right),$$

$$\Omega_{\text{dd}} = \int_{r > R_B} \frac{E_P^2}{8\pi} dV = \frac{q^2}{2R_B} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^2,$$

$$\Omega_e = \int_{r > R_B} \mathbf{P} \mathbf{E}_e dV = \frac{q^2}{R_B} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right).$$

Как отмечалось выше, с ростом $s_{\parallel}^2$ поверхностная энергия G_S должна уменьшаться, поэтому ее можно выбрать в виде

$$G_S = -P_0^2 \frac{1}{2} \alpha \int_{\Gamma} s_{\parallel}^2 df.$$

Здесь α – феноменологический параметр. При $s_{\perp} \sim 1$ на площади $\sim n^{-2/3}$ сосредоточена избыточная энергия $E_H \sim 20$ кДж/моль, соответствующая одной водородной связи, поэтому $\alpha \sim 2E_H P_0^{-2} n^{2/3} \sim 5 \times 10^{-7}$ CGS. Минимизация G при $\delta s_{\Gamma} \neq 0$ дает граничное условие к уравнению (2):

$$[C \partial s_{\parallel} / \partial n - \alpha s_{\parallel}]_{\Gamma} = 0.$$

Пусть жидкость имеет плоскую границу раздела площадью S и занимает полупространство $z < 0$. Найдем минимум энергии (1) для пробных функций $s_X(\xi) = s_{0X} \exp(\mu \xi)$, $s_Z(\xi) = s_{0Z} \exp(\nu \xi)$, $s_Y(\xi) = 0$. Здесь $\xi = z/C^{1/2}$ – безразмерная координата, s_{0X} , s_{0Z} – величины компонент поляризации на границе, которые вместе с μ и ν являются вариационными параметрами задачи. Из уравнения Пуассона следует: $\mathbf{E} = (0, 0, -4\pi P_{0Z})$. Отыщем критическое, “пороговое” условие возникновения ненулевой поляризации. В этом случае $s \ll 1$, что позволяет ограничиться в (1) разложением по степеням s^2 до членов $\sim s^4$ включительно. Наименьшая величина энергии Гиббса, вычисленной указанным образом, достигается для $\mu = \nu = A^{1/2}$ и равна

$$G(s_{0X}, s_{0Z}) = SP_0^2 C^{1/2} \left[\frac{1}{2} (A^{1/2} - \alpha_0) s_{0X}^2 + \frac{1}{2} A^{1/2} s_{0Z}^2 + \frac{A^{1/2} V''(0)}{16 V'(0)} (s_{0X}^2 + s_{0Z}^2)^2 \right].$$

Здесь $\alpha_0 = \alpha/C^{1/2} \sim 5$ – безразмерный параметр. Минимум G достигается при $s_{0Z} = 0$ (при этом $\mathbf{E} = 0$):

$$G = SP_0^2 C^{1/2} \left[\frac{1}{2} (A^{1/2} - \alpha_0) s_0^2 + \frac{A^{1/2} V''(0)}{16 V'(0)} s_0^4 \right],$$

где $s_0 \equiv s_{0X}$.

Таким образом, вектор поляризации параллелен гидрофобной поверхности. Этот вывод составляет суть эффекта ЭПО. Видно, что при $\alpha_0 > \alpha_{\text{cr}} = A^{1/2}$ (рис. 1) около поверхности самопроизвольно возникает поляризация жидкости. При $s_Z = 0$ остается еще одна степень свободы: вектор поляризации может быть повернут на угол $\theta(x, y)$ в плоскости поверхности раздела. Из (1) видно, что при $\theta(x, y) \neq \text{const}$ в энергии G_H появляется по-

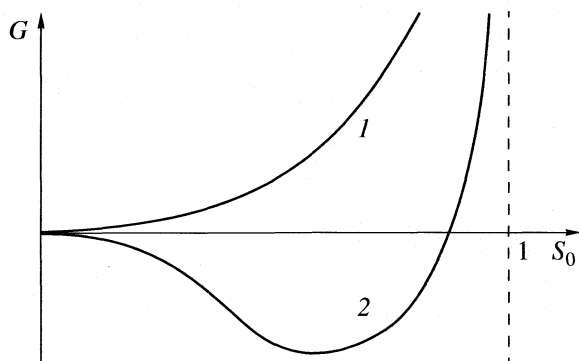


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса жидкости G от величины вектора поляризации на поверхности $s_0 \equiv s_{0x}$ при различных значениях параметра α_0 : $\alpha_0 < \alpha_{cr}$ (1), $\alpha_0 > \alpha_{cr}$ (2), где $\alpha_{cr} = A^{1/2}$.

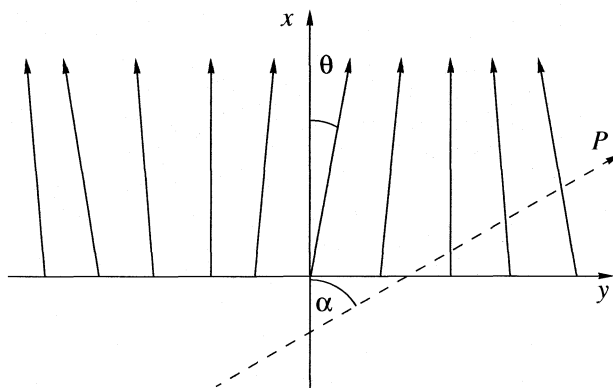


Рис. 2. Движение волны по приповерхностному сегнетоэлектрическому слою полярного вещества (вид сверху).

ложительное слагаемое $\sim \int_{\Gamma} (\nabla \theta)^2 df$. Возникающее поляризационное поле $\mathbf{E}_p$ также увеличивает энергию G , поскольку $G_{dd} > 0$. Видно, что минимум G достигается в случае $\theta(x, y) = \text{const}$, который и был рассмотрен. Следовательно, вблизи поверхности раздела имеется слой жидкости, в котором дипольные моменты молекул направлены в одну сторону (эффект ЭСП).

Требуется еще показать, что указанный сегнетоэлектрический слой устойчив по отношению к тепловым флуктуациям. Пусть в положении равновесия дипольные моменты молекул $\mathbf{d}$ направлены вдоль оси x . Как было показано выше, толщина слоя составляет $\lambda \sim L_T$. Рассмотрим возмущение в слое в виде волны с волновым вектором $\mathbf{p} = (p \cos \alpha, p \sin \alpha)$: $\theta(x, y) = \theta_p \cos(\mathbf{p}\mathbf{r})$ (рис. 2). Дипольный момент каждой молекулы отклоняется на угол $\sim \theta_p$, меняясь на вектор $\delta \mathbf{d}$ с модулем $|\delta \mathbf{d}| \sim \theta_p d_0$. Для оценок полагаем, что векторы $\delta \mathbf{d}$ примерно одинаковы в полосах шириной $\sim \lambda_w = 2\pi/p$. Диполь-дипольное взаимодействие молекул убывает как $\sim r^{-3}$, поэтому каждую полосу можно разделить на ячейки размером $\sim \lambda_w$ с дипольными моментами $D \sim n_s \lambda_w^2 |\delta \mathbf{d}|$. Здесь $n_s \sim \lambda n$ – число молекул в слое, приходящееся на единицу площади поверхности. Число ячеек $\sim S/\lambda_w^2$, поэтому избыточная энергия составляет $\delta G \sim (S/\lambda_w^2) D^2/\lambda_w^3$. Из

оценки $\delta G \sim T$ находим: $\theta_p^2 \sim \lambda_w T / S n_s^2 d_0^2$. Средний квадрат полного угла отклонения молекулярного диполя равен:

$$\langle \theta^2 \rangle = \sum_p \theta_p^2 = \int \theta_p^2 dN_M \sim (T/n_s^2 d_0^2) \iint p^{-1} d^2 p.$$

Здесь $dN_M = S d^2 p (2\pi)^2$ – число флуктуационных мод, приходящееся на элемент волновых векто-

ров $d^2 p$. Видно, что расходимости $\langle \theta^2 \rangle$ на малых величинах p нет, что означает устойчивость сегнетоэлектрического слоя по отношению к длинноволновым флуктуациям. Этот вывод согласуется с теоремой Пайерлса–Мермина [13, 14], согласно которой,

$$\begin{aligned} \langle \theta^2 \rangle &\sim T \iint \omega^{-2}(\mathbf{p}) d^2 p \sim \\ &\sim \iint (M p^2 + 2\pi K p \sin^2 \alpha)^{-1} d^2 p. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\omega(\mathbf{p}) = [M p^2 + 2\pi K p \sin^2 \alpha] / \lambda n_s I^{1/2}$ – частота волны, распространяющейся по слою [5], I – момент инерции молекулы, $M \sim C P_0^2 \lambda s_{\parallel}^2$, $K \sim \lambda M$. При $p \rightarrow 0$ закон дисперсии имеет вид $\omega(\mathbf{p}) \sim p^{1/2}$, что объясняется дальнедействием диполь-дипольного взаимодействия. Отсюда снова следует вывод о сходимости $\langle \theta^2 \rangle$ при малых p .

Для сравнения рассмотрим двумерную кристаллическую решетку, образованную адсорбированными на поверхности атомами. По ней распространяются фононы, закон дисперсии которых при $p \rightarrow 0$ имеет вид $\omega(\mathbf{p}) \sim p$ и обусловлен взаимодействием ближайших соседей. В этом случае получаем логарифмическую расходимость для среднего квадрата смещения атома при малых p :

$$\langle \xi^2 \rangle \sim T \iint p^{-2} d^2 p.$$

Было бы неправильно полагать, что упорядочение в двумерном случае возникает только вследствие диполь-дипольного взаимодействия. Такой вывод противоречил бы теореме Ирншоу [15, 16], согласно которой, система классических зарядов не может находиться в равновесии. Упорядочение возникает в результате совместного действия диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей, имеющих квантово-механи-

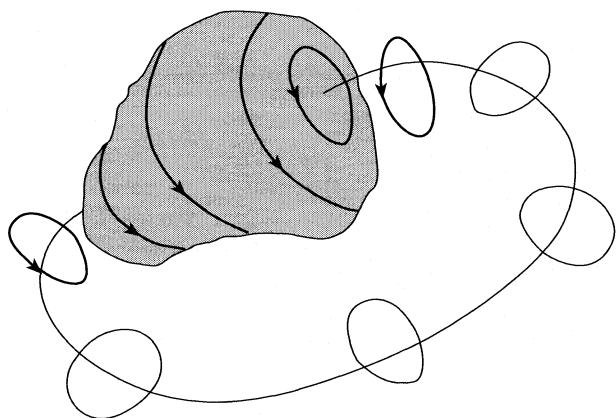


Рис. 3. Возбужденное состояние воды с парой вихрь–антивихрь, захваченной неоднородностями поверхности гидрофобного тела.

ческую природу. Это видно из выражения (4), которое расходуется при $M \rightarrow 0$.

Проведя интегрирование по толщине слоя в объемных слагаемых (1), запишем энергию жидкости в виде:

$$G \approx \frac{1}{2} M \int_{\Gamma} (\nabla \theta)^2 df + \frac{1}{2} K \int_{\Gamma} (\nabla \cdot \mathbf{S}) \phi(\mathbf{r}) df. \quad (5)$$

Здесь

$$\phi(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} \frac{(\nabla' \cdot \mathbf{S}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} df',$$

$\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)$, $(\nabla \cdot \mathbf{S}) = -\theta_x \sin \theta + \theta_y \cos \theta$, $\theta_x \equiv \partial \theta / \partial x$, $\theta_y \equiv \partial \theta / \partial y$ (полагаем, что $s \approx 1$, как для воды у гидрофобной поверхности). Поведение поля θ с гамильтонианом (5) исследовано в работе [17], которая позволяет глубже понять физику сегнетоэлектрического слоя. Минимизируя (5), получаем:

$$M \Delta \theta(x, y) + K(-\phi_x \sin \theta + \phi_y \cos \theta) = 0.$$

Простейшее решение этого уравнения $\theta = \text{const}$ соответствует рассмотренному выше упорядоченному состоянию. Более сложное решение $\theta(x, y) = \text{arctg}(y/x)$ описывает вихрь поляризации с топологическим зарядом $Q_T = m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Следующее решение: пара вихрь–антивихрь с зарядами $Q_1 = -Q_2 = 1$ (рис. 3). Энергия этой системы

$$G(L) \approx G_1 + \pi M \lg(L/\lambda) + \beta KL,$$

где $\beta \sim 1$, L – расстояние между сердцевинами вихрей, имеющими толщину $\sim \lambda$. В отсутствие диполь-дипольного взаимодействия ($K = 0$) приходим к известному выводу Березинского–Костерлица–Таулесса (БКТ) [18, 19]: при $T \ll T_{\text{БКТ}} = \pi M / 2 \sim \pi C P_0^2 s_{\parallel}^2 \lambda$ имеется упорядоченное состояние с малой примесью пар вихрь–антивихрь. При

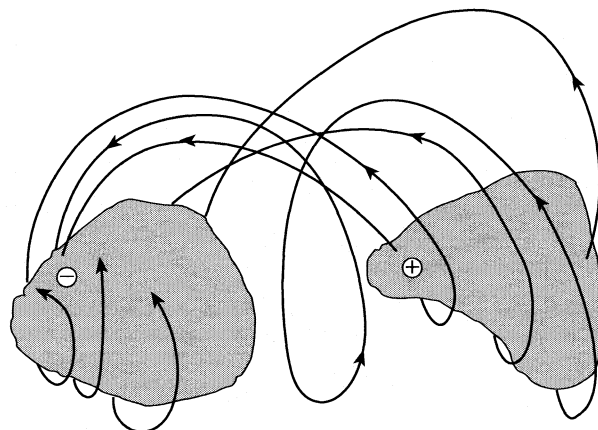


Рис. 4. Поляризация с жидкости вблизи двух гидрофобных тел, несущих заряды.

$T = T_{\text{БКТ}}$ происходит фазовый БКТ-переход в хаотическое состояние. Согласно [17], диполь-дипольное взаимодействие не меняет качественно этих выводов. Меняется лишь температура и характер фазового перехода: он напоминает фазовый переход в состояние кварк-глюонной плазмы.

Приведенные выводы согласуются с МД-расчетами [20–22], в которых обнаружен перколяционный фазовый переход в слое воды, адсорбированной на поверхности тела. В этих расчетах показано, что при $T < T_{\text{сг}}$ существует бесконечная сеть неразорванных водородных связей, которая при $T > T_{\text{сг}}$ распадается на островки.

Вследствие самопроизвольной поляризации жидкости, вызванной погруженными в нее телами (рассматриваются тела, имеющие наноразмеры: белки, пептиды, ...), между этими телами возникает дальнедействующее взаимодействие, зависящее от их взаимной ориентации [5]. Поляризация жидкости при этом подобна изображенной на рис. 4. Первоначально такой характер расположения дипольных моментов молекул воды был установлен в МД-расчетах [23] и не находил объяснения в рамках общепринятой скалярной теории воды [24–26].

В заключение обсудим, почему объемная вода не является сегнетоэлектриком. Ясность дают МД-расчеты [27], в которых рассмотрена система непроницаемых жестких шаров, внутри которых симметрично относительно центра закреплены точечные заряды q и $-q$. Показано, что при фиксированной температуре с ростом q возникает конденсированное сегнетоэлектрическое состояние с дальним порядком. Таким образом, дипольный момент молекул воды недостаточно велик для образования сегнетоэлектрического состояния во всем ее объеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998
2. Lee C.Y., McCammon J.A., Rossky P.J. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4448.
3. Wilson M.A., Pohorille A., Pratt L.R. // Ibid. 1987. V. 91. P. 4873.
4. Kohlmeyer A., Hartnig C., Spoja E. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 78. P. 233.
5. Fedichev P.O., Men'shikov L.I. Long-Range Order and Interactions of Macroscopic Objects in Polar Liquids // arXiv:cond-mat/0601129v3 [cond-mat.soft] 21 Apr. 2006.
6. Fedichev P.O., Men'shikov L.I., Vinnik A.A. Novel Ab Initio Molecular Modelling Tools for Drug Discovery. 2006 // http://www.q-pharm.com/home/contents/sci_and_tech/science.
7. Глестон С. Введение в электрохимию. М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
8. Stogrin A. // IEEE Transactions of Microwave Theory Tech. 1971. V. MTT-19. P. 733.
9. Boyarskii D.A., Tikhonov V.V., Komarova N.Yu. // Progress in Electromagnetic Research. PIER. 2002. V. 35. P. 251.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
11. Schaefer M., Karplus M. // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. P. 1578.
12. Feig M., Onufriev A., Lee M.S. et al. // J. Comp. Chem. 2004. V. 498. P. 96.
13. Peierls R.E. // Ann. Inst. Henry Poincare. 1935. V. 5. P. 122.
14. Mermin N.D. // Phys. Rev. 1968. V. 176. P. 250.
15. Stratton J.A. Electromagnetic Theory. N.Y.: McGraw-Hill, 1941.
16. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 3. Электричество. М.: Наука-Физматлит, 1996.
17. Maier P.G., Schwabl F. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 134430.
18. Березинский В.Л. // ЖЭТФ. 1971. Т. 32. С. 493.
19. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. // J. Phys. C. 1973. V. 6. P. 1181.
20. Oleinikova A., Smolin N., Brovchenko I. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 1988.
21. Oleinikova A., Brovchenko I., Smolin N. et al. // cond-mat/0505564, 2005.
22. Oleinikova A., Brovchenko I., Geiger A. // arXiv:cond-mat/0507718, 2005.
23. Higo J., Sasai M., Shirai H. et al. // www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.101516298, 2001.
24. Chandler D. // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. P. 2898.
25. Lum K., Chandler D., Weeks J.D. // J. Chem. Phys. B. 1999. V. 103. P. 4570.
26. Wolde P.R., Sun S.X., Chandler D. // Phys. Rev. E. 2001. V. 65. P. 011201.
27. Ballenegger V., Hansen J.P. // arXiv:cond-mat/0311654 v1 28 Nov 2003.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1, 536.77

НЕПАРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КЛАСТЕРАХ $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$
В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ

© 2009 г. С. В. Шевкунов

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

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

Поступила в редакцию 08.05.2008 г.

Методом Монте-Карло исследовано влияние многочастичных взаимодействий на структуру кластеров $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ при температуре 298 К. Значения параметров взаимодействий восстановлены из экспериментальных данных по энергии Гиббса гидратации в парах воды. Сделан вывод, что взаимодействие индуцированных диполей приводит к вытеснению части молекул на большие расстояния от иона; взаимодействия ковалентного типа усиливают связь с первой присоединяющейся молекулой и ослабляют связи с остальными.

МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

До последнего времени при компьютерном моделировании методами статистической механики описание взаимодействий ионов с молекулами воды ограничивалось простейшими парными моделями, в форме комбинации потенциала Леннарда-Джонса с глубиной $\epsilon_{+/-}$ и характерным радиусом $\sigma_{+/-}$, и кулоновских взаимодействий точечного заряда $Q_{+/-}$ в центре иона с точечными зарядами q_i , представляющими электрическое поле молекулы воды

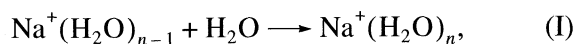
$$u_{+/-} = 4\epsilon_{+/-} \left(\left(\frac{\sigma_{+/-}}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{+/-}}{R} \right)^6 \right) + Q_{+/-} \sum_i \frac{q_i}{r_i}, \quad (1)$$

где R – расстояние от центра иона до леннарджонсовского центра молекулы воды, а r_i – до заряда q_i . В некоторых моделях член с двенадцатой степенью заменяется экспоненциальной зависимостью [1]. Величины и положения зарядов q_i устанавливались равными соответствующим значениям в потенциале взаимодействия молекул с молекулами [2, 3]. Чаще используется модель SPC [4, 5] или SPC/E [6–9], реже – модели TIPS [10, 11], ST2 [12], модели с мягкими внутримолекулярными связями [13] и другие. Численные значения параметров $\epsilon_{+/-}$ и $\sigma_{+/-}$ подбираются, как правило, из условия согласования рассчитанных и экспериментальных положений первого максимума бинарной функции распределения ион – атом кислорода молекулы $\rho_{+O}(R)$ и энергии иона в объемном растворе. В [14] эти параметры найдены согласованием с экспериментальными значениями энергии (энергии Гиббса) сольватации в воде. Энергия Гиббса рассчитывалась методом термодинамических возмущений. В [15] корректность получен-

ных в [14] результатов подтверждена расчетами методом биканонического статистического ансамбля [16–22].

Способ, основанный на расчете энергии Гиббса, более трудоемкий, но более надежный, так как вероятности макрособытий в молекулярном ансамбле определяются именно энергией Гиббса. Слабой стороной этого подхода является относительно малая информативность энергии Гиббса растворения в объемной фазе. Будучи интегральной характеристикой, она определяется суммарным взаимодействием иона на малых, и больших расстояниях.

В данной работе использованы 12 экспериментальных значений энергии Гиббса ΔG и энтальпии ΔH шести первых реакций присоединения [23]



приведенные в таблице. Энтропия при температуре T определяется разностью энтальпии и энергии Гиббса: $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$. Теоретические значения энергии Гиббса рассчитывались методом Монте-Карло в биканоническом статистическом ансамбле [16–22]. Усреднение выполнялось по 100 млн. шагам.

В качестве примера примитивной модели использована модель Аквиста [14] с $\epsilon_+ = 1.4430 \times 10^{-22}$ Дж, $\sigma_+ = 3.2469$ Å и потенциалом SPC для молекул воды [24], дающая результаты, согласующиеся с экспериментальными данными по энергии Гиббса сольватации иона Na^+ в объемном водном растворе. Вариациями численных значений $\epsilon_{+/-}$ и $\sigma_{+/-}$ в примитивной модели не удастся существенно и раздельно влиять на ширину и глубину минимума потенциала взаимодействия, что особенно важно для воспроизведения правильного значения энергии Гиббса и энтропии первой реак-

ции присоединения. Непарные взаимодействия определяют ход зависимости от размера кластера n , который отсутствует в энергии Гиббса растворения в объемной фазе, но доступен при анализе данных по энергии Гиббса гидратации в парах воды, однако в примитивной модели (1) непарные взаимодействия не учитываются.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТИРОВАНИЯ ПРИМИТИВНОЙ МОДЕЛИ

Энергия Гиббса и энтальпия (рис. 1) первой реакции присоединения в примитивной модели оказываются завышенными по сравнению с экспериментальными значениями. Разница составляет $\sim 3k_B T$, а энтропия первой реакции ниже экспериментального значения примерно на k_B . В примитивной модели минимум энергии во взаимодействии молекулы воды с ионом натрия недостаточен глубокий и широкий, как в реальной системе.

Анализ бинарных корреляционных функций и координационных чисел в малых кластерах $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (рис. 2а) показывает, что в примитивной модели в первой координационной сфере содержится в среднем четыре молекулы (рис. 3а), а скачок энтропии для пятой и шестой молекул соответствует их присоединению во втором, свободном от молекул координационном слое. Энтропия первых четырех реакций в примитивной модели монотонно уменьшается, что соответствует последовательному заполнению и уплотнению первой координационной сферы. Напротив, в экспериментальных значениях ни монотонного уменьшения энтропии для первых четырех реакций, ни характерного для примитивной модели скачка энтропии для пятой и шестой реакций не наблюдается. В примитивной модели энергия Гиббса первой реакции существенно завышена, а для третьей–шестой реакций (и, вероятно, последующих) умеренно занижена относительно экспериментальных значений. Эти отклонения взаимно компенсируются в интегральных характеристиках, чем, очевидно, и объясняется согласие примитивной модели с экспериментальным значением энергии Гиббса сольватации в объемном растворе [14].

Если, оставаясь в рамках примитивной модели, вариацией численных значений параметров $\epsilon_{+/-}$ и $\sigma_{+/-}$ попытаться согласовать рассчитанное и экспериментальное значения энергии Гиббса первой реакции, увеличиваются расхождения для следующих реакций. Кроме того, ухудшается согласованность с экспериментальными данными по положению первого максимума корреляционной функции ион – вода.

Экспериментальные значения энтальпии присоединения третьей (–66.2 кДж/моль) и четвертой (–57.8 кДж/моль) молекул существенно выше

Экспериментальные (значения в скобках) [23] и рассчитанные методом Монте-Карло для разработанной в данной работе непарной модели взаимодействий ICP (theor) энергия Гиббса ΔG (кДж/моль), энтальпия ΔH (кДж/моль) и энтропия ΔS (Дж/(моль К)) реакции присоединения к кластеру (I) при температуре 298 К, приведенные к стандартному давлению пара в 1 атм ($k_B T \approx 2.5$ кДж/моль, $k_B \approx 8.3$ Дж/(моль К))

n	$-\Delta G_{\text{theor}}$	$-\Delta H_{\text{theor}}$	$-\Delta S_{\text{theor}}$
1	73.70 (73.7)	100.2 (100.5)	89 (90)
2	55.30 (55.3)	83.3 (82.9)	94 (93)
3	38.62 (38.9)	69.9 (66.2)	105 (91)
4	26.67 (26.4)	60.4 (57.8)	113 (105)
5	16.64 (16.3)	47.0 (51.5)	102 (118)
6	12.06 (12.1)	41.6 (44.8)	99 (110)
7	9.33	39.9	102
8	7.14	38.4	105
9	5.52	37.2	106
10	4.25	36.4	108
11	3.37	36.3	110
12	2.95	37.2	115
13	2.71	37.7	117
14	2.41	37.3	117
15	2.31	38.5	121
16	2.15	37.9	120
17	1.97	37.3	119
18	1.89	38.4	123
19	1.85	37.3	119
20	1.70	38.0	122
21	1.57	37.3	120
22	1.55	37.1	119
23	1.52	37.0	119
24	1.46	36.8	118

соответствующих значений в примитивной модели (–77.0 и –64.8 кДж/моль), где эти молекулы локализованы в первом гидратном слое. Высокие экспериментальные значения энтальпии (энергии) свидетельствуют о наличии в реальной системе сил, вытесняющих молекулы на большие расстояния от иона. В примитивной модели отсутствует взаимодействие диполей, индуцированных в электрическом поле иона. В то же время индуцированный на молекуле воды дипольный момент на расстоянии 2.5 Å от иона при коэффициенте поляризации молекулы $\alpha_w = 1.44 \text{ Å}^3$ оценивается в 1.1 D – величиной, сравнимой с собственным дипольным моментом молекулы (1.85 D).

Формальное включение в гамильтониан системы энергии поляризации молекул, взаимодействия наведенных диполей и наведенных диполей

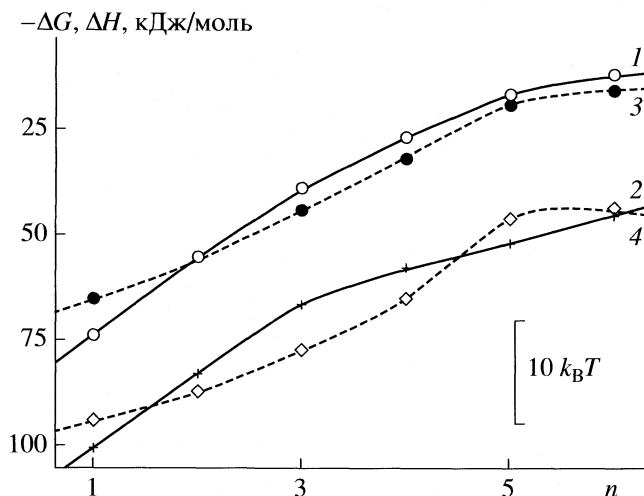


Рис. 1. Экспериментальные (1, 2) [23] и рассчитанные методом Монте-Карло (3, 4) для примитивной модели [14] зависимости энергии Гиббса ΔG (1, 3) и энтальпии ΔH (2, 4) первых шести реакций присоединения $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ из пара при температуре 298 К, пересчитанные к стандартному давлению 1 атм.

с собственным полем молекул приводит к вытеснению части молекул из первого гидратного слоя на большие расстояния от иона. Основное влияние оказывает поляризация молекул, а не иона. Наблюдаемые перестроения в гидратных оболочках объясняются энергетически менее выгодным параллельным расположением наведенных

дипольных моментов молекул $\left(\begin{array}{c} \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \end{array} \right)$ в одном гид-

ратном слое, чем их коллинеарным расположением $(\rightarrow \rightarrow \rightarrow)$ в соседних слоях.

Два главных обстоятельства являются причиной отклонений в поведении примитивной модели по сравнению с реальной системой – игнорирование тенденции образования связей ковалентного типа на контактных расстояниях ион–молекула и пренебрежение поляризацией молекул. Первое обстоятельство приводит к завышению энергии присоединения первой молекулы и занижению энтропии, а второе – к завышению координационных чисел первых гидратных слоев. В рамках парной модели взаимодействий не удается воспроизвести правильный ход зависимости энергии Гиббса от размера кластера (наклон кривых на рис. 1).

НЕПАРНАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В отличие от ранее разработанных непарных моделей, в представленной модели ICP (Ions + Covalent bonds + Polarization) эффекты вторичной поляризации в поле иона (диполи, индуцирован-

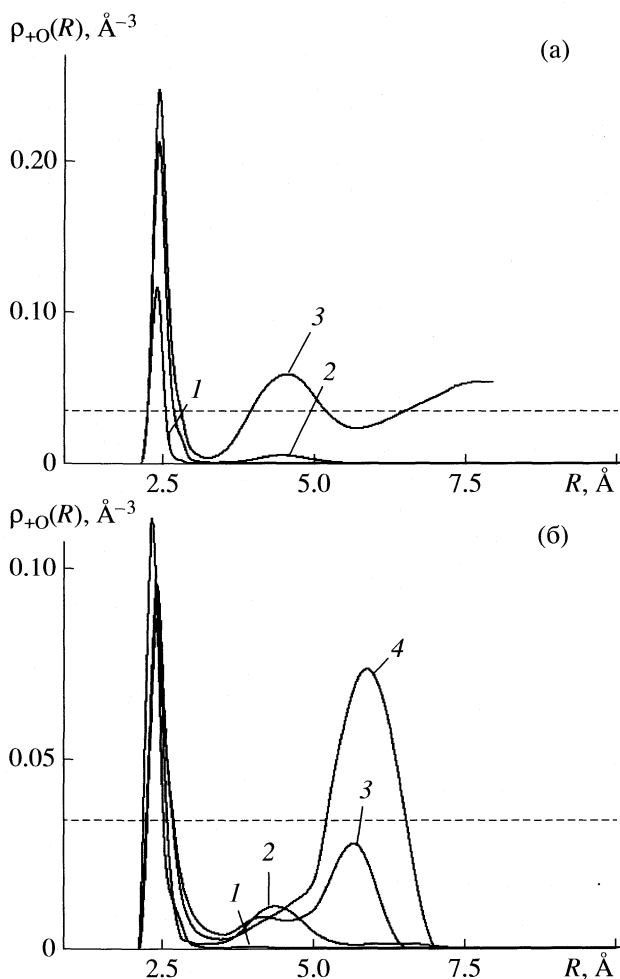


Рис. 2. Нормированные на число молекул бинарные пространственные корреляционные функции ион – атом кислорода молекулы воды в кластерах $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ при температуре 298 К с 2 (1), 6 (2) и 95 (3) молекулами для примитивной модели взаимодействий (а) и с 2 (1), 6 (2), 15 (3) и 45 (4) молекулами для непарной модели взаимодействий (б). Пунктир – объемная плотность воды при нормальных условиях.

ные полем индуцированных на молекулах диполей) в явной форме не учитываются по следующим причинам. Целесообразность учета эффектов вторичной поляризации в виде первого члена мультипольного ряда сомнительна, так как, мультипольное разложение сходится только на расстояниях, превышающих молекулярные размеры, где быстро спадающее с расстоянием взаимодействие взаимно индуцированных диполей становится несущественным по сравнению с остальными компонентами энергии. Причем, в отличие от макроскопических систем, эффект возможного усиления за счет интегрирования по объему в кластерах отсутствует. Учет эффектов вторичной поляризации в явной форме основан на итерационной процедуре самосогласования, существенно увеличивающей затраты компью-

терного времени, делая объем вычислений на каждом шаге моделирования пропорциональным примерно MN^2 , где M – число итераций, а N – количество частиц в системе, в то время как в модели ICP на шаге сдвига одной молекулы его удастся сократить до величины, пропорциональной N – как в парной модели, и за счет этого кардинально увеличить объем накапливаемой статистики. Разработанные для воды многоцентровые потенциалы, включая SPC, уже содержат в неявной форме все типы взаимодействий вода-вода, включая поправки на поляризационные эффекты молекул в поле молекул, и их вторичный учет излишен.

Эффекты вторичной поляризации учитываются в модели ICP в виде поправок согласованием численных значений параметров непарных взаимодействий с экспериментальными данными по энергии Гиббса реакций присоединения в парах воды. Таким образом, более экономная модель ICP позволяет более точно решить статистическую часть задачи и наиболее эффективна в кластерах. Энергия системы в модели ICP состоит из следующих компонент.

1. Парная часть взаимодействий вода – вода $U_{\text{pair}}^{\text{W-W}}$, описывается многоцентровым потенциалом SPC [24] с тремя точечными зарядами q_k :

$$U_{\text{pair}}^{\text{W-W}} = \sum_{i < j} \left\{ 4\epsilon_0^{\text{W}} \left(\left[\frac{\sigma^{\text{W}}}{r_{ij}} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma^{\text{W}}}{r_{ij}} \right]^6 \right) + \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \frac{q_k q_l}{|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{r}_l^j|} \right\}, \quad (2)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, а $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_0^i$ – вектор, соединяющий центры i -ой и j -ой молекул, где $\mathbf{r}_k^i$ – координата k -го заряда i -ой молекулы. Один из зарядов расположен в леннард-джонсовском центре: $\mathbf{r}_1^i = \mathbf{r}_0^i$.

2. Электростатическое взаимодействие молекул воды с ионом

$U_{\text{coul}}^{\text{I-W}}$ записывается в виде суммы кулоновских взаимодействий трех точечных зарядов молекул q_k^{I} , $k = 1-3$, и двух точечных зарядов – экранируемого на малых расстояниях Q_0 и незэкранируемого Q_1 , расположенных в центре иона $\mathbf{x}$. Величины зарядов q_k^{I} не обязательно совпадают с зарядами q_k :

$$U_{\text{coul}}^{\text{I-W}} = \sum_i \left[\sum_{k=1}^3 \frac{s^{\text{I}}(|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{x}|) Q_0 + Q_1}{|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{x}|} q_k^{\text{I}} \right]. \quad (3)$$

Несовпадение величин зарядов q_k^{I} для взаимодействий ион – молекула и q_k для взаимодействий между молекулами предусмотрено в данной моде-

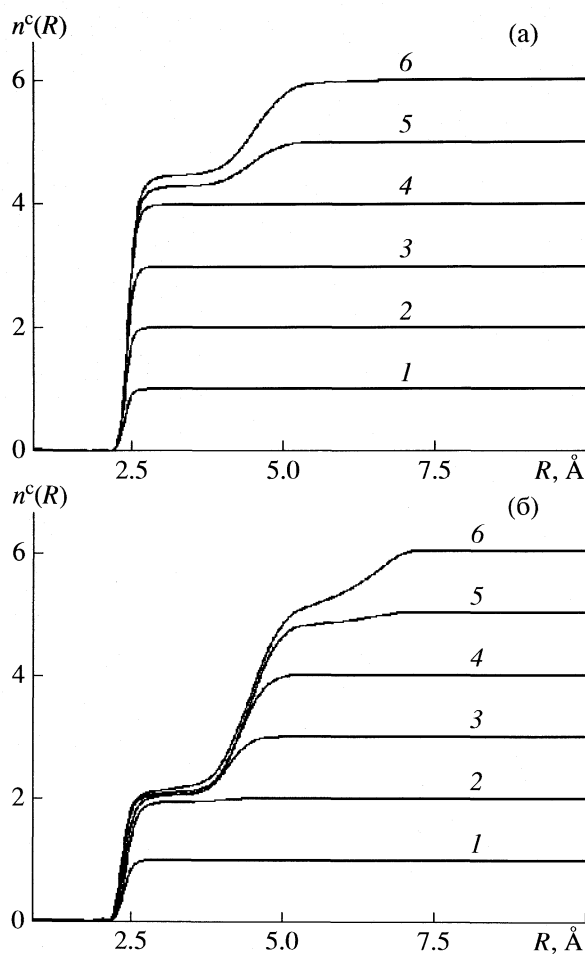


Рис. 3. Координационные числа как функции расстояния до иона в кластерах $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ в примитивной (а) и непарной (б) моделях взаимодействий в тех же условиях, что и на рис. 2. Номер кривой совпадает с числом частиц n в кластере.

ли, так как взаимодействие между молекулами воды не сводится к чисто электростатическому, хотя в (2) и записывается в виде кулоновских функций. Запись (2) фактически представляет собой аппроксимационную формулу для результирующего взаимодействия, включающего водородные связи, поляризационную энергию и др. Поэтому дипольные моменты молекулы в многоцентровых моделях, включая SPC, не равны дипольному моменту реальной молекулы воды, и эффективные заряды в аппроксимирующей функции (3) могут иметь отличные от q_k значения. Функция экранирования заряда Q_0

$$s^{\text{I}}(R) = \begin{cases} 0 & 0 < R < R_L \\ (R - R_L)^2 (3R_U - R_L - 2R) / (R_U - R_L)^3, & R_L \leq R \leq R_U \\ 1 & R_U < R < \infty \end{cases} \quad (4)$$

с характерными радиусами R_L и R_U имеет ту же функциональную форму, что и функция ослабления Рамана и Стиллинджера в потенциале ST2 [12]. Совместно с (12) она моделирует эффект частичной коллективизации заряда.

3. Энергия поляризации молекул в поле ионов записывается в виде первого члена мультипольного ряда:

$$U_{\text{pol}}^{\text{I-W}} = -\frac{1}{2}\alpha_w \sum_i (\mathbf{E}^{\text{I}}(\mathbf{r}_0^i))^2, \quad (5)$$

где α_w – изотропная поляризуемость молекулы воды. Напряженность электрического поля иона состоит из поля экранируемого и неэкранируемого зарядов и оценивается по формуле:

$$\mathbf{E}^{\text{I}}(\mathbf{r}) = \frac{[s^{\text{I}}(|\mathbf{r}-\mathbf{x}|)]^2 Q_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{x}|^3}(\mathbf{r}-\mathbf{x}) + \frac{Q_1}{|\mathbf{r}-\mathbf{x}|^3}(\mathbf{r}-\mathbf{x}). \quad (6)$$

4. Энергия индуцированных на молекулах диполей в электрическом поле молекул

$$U_{\text{ind, perm}}^{\text{W-W}} = -\sum_j \mathbf{E}^{\text{W}}(\mathbf{r}_0^j) \mathbf{p}_j^{\text{ind}}. \quad (7)$$

Поле молекул в точке $\mathbf{r}_0^j$, где расположена j -ая молекула

$$\mathbf{E}^{\text{W}}(\mathbf{r}_0^j) = \sum_{i \neq j} \sum_{k=1}^3 \frac{q_k}{|\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i|^3} (\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i), \quad (8)$$

а дипольный момент j -ой молекулы, индуцированный полем иона, $\mathbf{p}_j^{\text{ind}} = \alpha_w \mathbf{E}^{\text{I}}(\mathbf{r}_0^j)$.

5. Энергия поляризации иона с поляризуемостью α_i в поле молекул

$$U_{\text{pol}}^{\text{I-WI}} = -\frac{\alpha_i}{2} (\mathbf{E}_i^{\text{W}}(\mathbf{x}))^2 = -\frac{\alpha_i}{2} \left(\sum_i \sum_{k=1}^3 \frac{q_k^{\text{I}}}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}_k^i|^3} (\mathbf{x} - \mathbf{r}_k^i) \right)^2. \quad (9)$$

6. Энергия взаимодействия индуцированных на молекулах диполей:

$$U_{\text{ind, ind}}^{\text{W-W}} = \sum_{i < j} \left[\frac{\mathbf{p}_i^{\text{ind}} \mathbf{p}_j^{\text{ind}}}{(r_{ij})^3} - \frac{3(\mathbf{p}_i^{\text{ind}} \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{p}_j^{\text{ind}} \mathbf{r}_{ij})}{(r_{ij})^5} \right]. \quad (10)$$

7. Обменное и дисперсионное взаимодействия между ионом и молекулами, как и в примитивной модели, заданы в форме потенциала Леннарда-Джонса

$$U_{\text{LD}}^{\text{I-W}} = \sum_i 4\epsilon_0^{\text{I}} \left(\left[\frac{\sigma^{\text{I}}}{R_i} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma^{\text{I}}}{R_i} \right]^6 \right), \quad (11)$$

где $R_i = |\mathbf{r}_0^j - \mathbf{x}|$ – расстояние между ионом и атомом кислорода i -ой молекулы воды.

8. Энергия, обусловленная частичной коллективизацией внешних электронных оболочек на контактных расстояниях между ионом и молекулой:

$$U_c^{\text{I-W}} = -U_0^{\text{I}} \sum_i (1 - s^{\text{I}}(R_i)). \quad (12)$$

9. Член, описывающий насыщение связей между ионом и молекулами и поправки на вторичные эффекты поляризации:

$$U_{\text{many body}}^{\text{W-I-W}} = A_0^{\text{I}} \left(\sum_{i < j} \left(\tilde{S}^{\text{I}}(R_i) \tilde{S}^{\text{I}}(R_j) \exp \left(-\frac{|\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_0^i|}{b_0^{\text{I}}} \right) \right)^{\tau} \right)^{1/\tau}, \quad (13)$$

где A_0^{I} и b_0^{I} – амплитуда и характерный радиус взаимодействия. Показатель нелинейности τ контролирует многочастичные взаимодействия порядка, выше третьего. В простейшем случае $\tau = 1$ выражение (13) сводится к трехчастичным взаимодействиям вода – ион – вода. Функция включения имеет вид $\tilde{S}^{\text{I}}(R) = (1 - \tilde{s}^{\text{I}}(R))$, а $\tilde{s}^{\text{I}}(R)$ совпадает с $s^{\text{I}}(R)$ с точностью до замены R_L и R_U на соответствующие $\tilde{R}_L$ и $\tilde{R}_U$. Слагаемые в сумме по i, j принимают существенно ненулевые значения только в том случае, если одновременно по крайней мере три частицы – две молекулы и ион, оказываются на близких расстояниях. Комбинационные слагаемые, возникающие после раскрытия скобок в (13), отличны от нуля, если на близких расстояниях оказываются одновременно четыре и более частиц. Запись в форме (13) позволяет хранить в памяти компьютера значение суммы $\sum_{i < j} (\dots)^{\tau}$ и пересчитывать после сдвига одной молекулы, как в случае с парными взаимодействиями, только затронутые сдвигом слагаемые.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ НЕПАРНОЙ МОДЕЛИ

В таблице результаты для расчетов в модели ICP применительно к иону Na^+ сравниваются с соответствующими экспериментальными значениями [23]. Так как работа формирования и кинетика нуклеации определяются энергией Гиббса [25, 26], численные значения параметров взаимодействий установлены из условия максимально точного воспроизведения, прежде всего, этой характеристики. Методом последовательных приближений

найденные следующие оптимальные значения: $q_1^I = -1.06874 \times 10^{-19}$ Кл, $q_2^I = q_3^I = 0.53437 \times 10^{-19}$ Кл, $Q_0 = 0.61476 \times 10^{-19}$ Кл, $Q_1 = 0.98734 \times 10^{-19}$ Кл, $U_0^I = 7.37 \times 10^{-20}$ Дж, $R_L = 3.68$ Å, $R_U = 5.57$ Å, $A_0^I = 7.82 \times 10^{-21}$ Дж, $b_0^I = 80$ Å, $\tau = 0.766$, $\tilde{R}_L = 3.48$ Å, $\tilde{R}_U = 5.57$ Å, $\alpha_w = 1.44$ Å³, $\alpha_1 = 0.079$ Å³ (экспериментальное значение для водного раствора [27]), $\epsilon_0^I = 1.44 \times 10^{-22}$ Дж, $\sigma^I = 3.17$ Å. Для взаимодействий вода-вода приняты стандартные значения параметров модели SPC [24]: $\epsilon_0^W = 1.0804 \times 10^{-21}$ Дж, $\sigma^W = 3.1656$ Å, $q_1 = -0.82e = -1.31372 \times 10^{-19}$ Кл, $q_2 = q_3 = 0.41e = 0.65686 \times 10^{-19}$ Кл. Положение зарядов q_1^I , q_2^I , q_3^I в молекуле совпадает с положением зарядов q_1 , q_2 , q_3 .

Однозначность процедуры восстановления параметров проверялась попытками получить близкие результаты по энергии Гиббса с другими наборами значений. В модели ИСР удастся воспроизвести экспериментальные данные по энергии Гиббса гидратации с точностью, не хуже точности самих экспериментальных данных (~ 0.3 кДж/моль $\approx \approx 0.1k_B T$). Согласие по энтальпии (внутренней энергии), по сравнению с примитивной моделью, также улучшается. Остаточное расхождение по энтропии составляет величину порядка k_B , при этом исчезает артефакт примитивной модели – скачок энтропии на границе четвертой и пятой реакций.

Явный учет поляризационных эффектов в модели ИСР имеет своим следствием тенденцию вытеснения части молекул из первых гидратных слоев в следующие (рис. 2). Первый гидратный слой обедняется примерно на две-три молекулы (рис. 3), а в кластерах больших размеров часть молекул второго слоя переходит в третий. Количество молекул в первой координационной сфере $n_1^c = n^c(R_{\min 1})$, где координационные числа $n^c(R) = \int_0^R \rho_{+O}(R) 4\pi R^2 dR$, а $R_{\min 1} \approx 3.5$ Å – расстояние до первого минимума корреляционной функции $\rho_{+O}(R)$, в обеих моделях растет с увеличением размера кластера вплоть до $n \approx 80$ (рис. 4). В объемном растворе первое координационное число n_1^c для примитивной модели выходит на значение ~ 6 , а непарная модель ИСР дает величину ~ 3 . В [28] в простейшей парной модели для иона Na^+ получено $n_1^c = 6$, в [29] при температурах, близких к критической (647 К), в другой парной модели получено $n_1^c = 5.4$, причем с понижением температуры

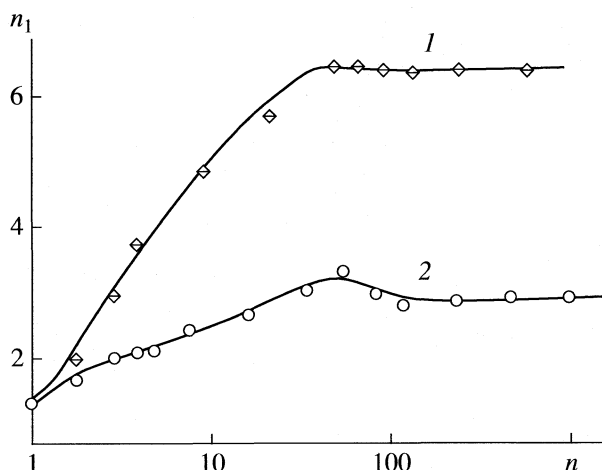


Рис. 4. Зависимости количества молекул в первой координационной сфере от размера n кластера $Na^+(H_2O)_n$ в примитивной (1) и непарной (2) моделях взаимодействий.

это значение растет, в [30] при комнатной температуре тоже в парной модели получено $n_1^c = 5.8$, а в [31] – $n_1^c = 4.8$.

В [32] предпринята попытка учесть непарные эффекты во взаимодействии иона с молекулами воды в терминах модели центральных сил (CF1), допускающей диссоциацию молекулы на ионы. Обнаружено, что в этой модели в сильном поле пятизарядного положительного иона происходит распад (гидролиз) части молекул его гидратной оболочки $H_2O \rightarrow OH^- + H^+$. В результате гидролиза первое координационное число иона уменьшается, примерно, с 6 до 3. Если учесть, что гидролиз в этих условиях представляет предельный случай сильной поляризации молекул, эффект уменьшения числа молекул в первом координационном слое из-за перераспределения зарядов в поле иона принципиально согласуется с результатами, полученными в наших расчетах для непарной модели ИСР. В [33] при температурах, близких к критической, в парной модели получено $n_1^c \approx 5$, однако отмечается, что это значение сильно завышено относительно экспериментального значения $n_1^c < 3$, измеренного ранее Мартыновой (см. ссылку [26] в [33]). В [34] методом рентгеноструктурного анализа в растворе $NaClO_4$ для иона Na^+ измерено значение $n_1^c \approx 4$.

В компьютерных расчетах [35] предпринята попытка учета поляризационных эффектов в терминах модели RPOL. В модели RPOL принято заниженное относительно экспериментального значение поляризуемости молекулы воды, что влечет занижение индуцированных в поле иона

диполей, а эффективные заряды q_i используются для расчета дипольных моментов, индуцированных в поле молекул, что, наоборот, влечет завышение электростатической составляющей во взаимодействии молекул и преувеличенное ослабление поля иона полем поляризованных молекул. Оба обстоятельства работают в сторону занижения поляризационных эффектов. Тем не менее, включение поляризации в такой форме привело к понижению первого координационного числа иона Na^+ с $n_1^c = 5.8$ (SPC/E) до $n_1^c = 5.3$ (RPOL). В [36] в модели с распределенной поляризацией молекул получено $n_1^c = 4.6$. По данным [37], включение поляризации уменьшает первое координационное число иона Na^+ , по крайней мере, на одну молекулу. В [38] при моделировании методом молекулярной динамики обнаружено, что включение трехчастичных взаимодействий понижает первое координационное число иона Hg^{2+} в воде с 9 до 6. Суммируя полученные данные, следует признать, что пренебрежение поляризацией молекул приводит к заметному завышению первого координационного числа ионов как в водных растворах, так и кластерах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 07-03-00103_a, 08-03-90001-Бел_a, 08-03-90401-Укр_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schwenk Ch.F., Loeffler H.H., Rode B.M. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 10808.
- Chialvo A.A., Simonson J.M. // Ibid. 2003. V. 119. P. 8052.
- Yang Zh.-Zh., Li X. // Ibid. 2005. V. 123. P. 094507.
- Spezia R., Nicolas C., Archirel P., Boutin A. // Ibid. 2004. V. 120. P. 5261.
- Nerukh D., Karvounis G., Glen R.C. // Ibid. 2002. V. 117. P. 9618.
- Botti A., Bruni F., Imberti S., Ricci M.A., Soper A.K. // Ibid. 2004. V. 120. P. 10154; V. 121. P. 7840.
- Guymon C.G., Hunsaker M.L., Harb J.N., Henderson D. // Ibid. 2003. V. 118. P. 10195.
- Heuft J.M., Meijer E.J. // Ibid. 2003. V. 119. P. 11788.
- Smith E.J., Bryk T., Haymet A.D.J. // Ibid. 2005. V. 123. P. 034706.
- Paschek D. // Ibid. 2004. V. 120. P. 6674.
- Ando K. // Ibid. 2001. V. 114. P. 9470.
- Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1808.
- Li X., Yang Zh.-Zh. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 084514.
- Aqvist J. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8021.
- Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2003. V. 623. P. 221.
- Shevkunov S.V., Martsinovski A.A., Vorontsov-Velyaminov P.N. // Molecular Simulation. 1990. V. 5. P. 119.
- Шевкунов С.В. // Коллоидн. журнал 2000. Т. 62. С. 569.
- Шевкунов С.В. // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. С. 485.
- Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2003. V. 623. P. 221.
- Shevkunov S.V., Lukyanov S.I., Millot Cl. // Chem. Phys. 2005. V. 310. P. 97.
- Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V. // Fluid Phase Equilibria. 2005. V. 233. P. 34.
- Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V. // Chem. Phys. 2007. V. 332. P. 188.
- Arshadi M., Yamdagni R., Kebarle P. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 7. P. 1466.
- Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
- Fisenko S.P., Wilemski G. // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. P. 056119.
- Fisenko S.P., Kane D.B., El-Shall M.S. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 104704.
- Справочник химика. / Под ред. Б.П. Никольского. Л., М.: Гос. научно-техн. Из-во хим. литературы, 1962. Т. 1.
- Chowdhuri S., Chandraa A. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 9719.
- Chialvo A.A., Cummings P.T., Simonson J.M., Mesmer R.E. // Ibid. 1999. V. 110. P. 1064.
- Degreve L., da Silva F.L.B. // Ibid. 1999. V. 110. P. 3070.
- Tironi I.G., Sperb R., Smoth P.E., van Gunsteren W.F. // Ibid. 1995. V. 102. P. 5451.
- Holovko M., Druchok M., Bryk T. // Ibid. 2005. V. 123. P. 154505.
- Chialvo A.A., Simonson J.M. // Ibid. 2003. V. 118. P. 7921.
- Kameda Y., Sugawara K., Usuki T., Uemura O. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998. V. 71. P. 2769.
- Koneshan S., Rasaiah J.C. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 7544.
- Grossfield A. // Ibid. 2005. V. 122. P. 024506.
- Spangberg D., Hermansson K. // Ibid. 2004. V. 120. P. 4829.
- Kritayakornupong Ch., Rode B.M. // Ibid. 2003. V. 118. P. 5065.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 537.534.8:577.15

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛИЦЕРИНОВОЙ МАТРИЦЫ

© 2009 г. В. Н. Мельников, В. А. Литвинов, В. Т. Коппе, В. В. Бобков

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

E-mail: plip@lin.com.ua

Поступила в редакцию 12.05.2008 г.

Проведено исследование изменений концентраций молекул растворенного вещества в глицериновой матрице при анализе с использованием масс-спектрометрии вторичных ионов, связанных с процессами, возникающими под влиянием бомбардировки образца-раствора первичными ионами. В качестве объектов исследований использован ряд органических красителей, а также фермент глюкозооксидаза. Отмечено, что концентрация молекул растворенного вещества в приповерхностном слое матрицы определяется конкуренцией процессов разрушения молекул анализируемого вещества первичными ионами и восполнения количества неповрежденных молекул за счет диффузии из объема раствора.

В последнее время наблюдается большой интерес к применению метода масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) для решения разнообразных задач биологии [1–6], медицины [7, 8], охраны окружающей среды [9, 10] и пр. Применение МСВИ в аналитических целях базируется на высокой чувствительности, селективности и относительной простоте метода. Как отмечено в работе [11], с помощью данной методики исследуют нелетучие, а также многокомпонентные смеси органических материалов, изучают строение больших органических молекул, таких как витамины, пептиды, последовательности нуклеотидов, изучают метаболизм и др. Одним из существенных усовершенствований метода, которое позволило значительно упростить анализ органических и биоорганических соединений, стало применение матриц из слаболетучих жидкостей [12–15]. При этом появляется принципиальная возможность проводить анализ многокомпонентных биоорганических систем в условиях, максимально приближенных к реальным [16]. В то же время при анализе вещества в жидкой матрице необходимо учитывать ряд специфических моментов, которые характерны именно для таких систем. В частности, нелинейные эффекты влияния концентрации исследуемого вещества на вторичную ионную эмиссию для растворов органических красителей в глицерине рассмотрены в работе [17]. Не всегда обосновано также распространенное мнение, что при использовании жидкой матрицы практически снимаются вопросы влияния ионного зонда на изучаемый объект. Данная работа посвящена исследованию изменений в масс-спектрах вторичных ионов, связанных с процессами, возникающими в жидкой матрице под влиянием бомбардировки первичными ионами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использование жидкой матрицы имеет два основных достоинства: во-первых, она позволяет проводить исследование неповрежденных молекул растворенного вещества при значительно больших, чем при статическом режиме МСВИ [18], плотностях тока пучка первичных ионов; во-вторых, допускает корректное проведение исследований при сравнительно невысоком (не сверхвысоком) вакууме. Первое обусловлено сравнительно быстрым обновлением приповерхностного слоя образца за счет процессов диффузии, в результате чего из анализируемой зоны уходят фрагменты разрушенных молекул растворенного вещества, возникающие в процессе анализа, а их место занимают неповрежденные молекулы. Второе объясняется тем, что частицы, попадающие на поверхность образца из газовой фазы, быстро уходят в объем образца.

В данной работе в качестве жидкой матрицы был использован глицерин. Выбор именно глицерина обусловлен двумя основными факторами:

а) он имеет довольно малую упругость пара (при комнатной температуре $\sim 10^{-2}$ Па);

б) глицерин является хорошим растворителем многих органических веществ.

Измерения проведены с использованием глицерина производства фирмы “Vaishali Pharmaceuticals” (Индия), содержание воды – 0.175%, хлоридов – не более 0.0005%, тяжелых металлов – менее 0.0001%. Исследовались органические красители марки “ч. д. а”: родамин 6Ж (Р6Ж) – $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, нейтральный красный (НК) – $C_{15}H_{17}N_4Cl$, метиленовый синий (МС) – $C_{16}H_{18}N_3SCl$, феноловый красный (ФК) – $C_{19}H_{14}O_5S$, метиловый оранжевый

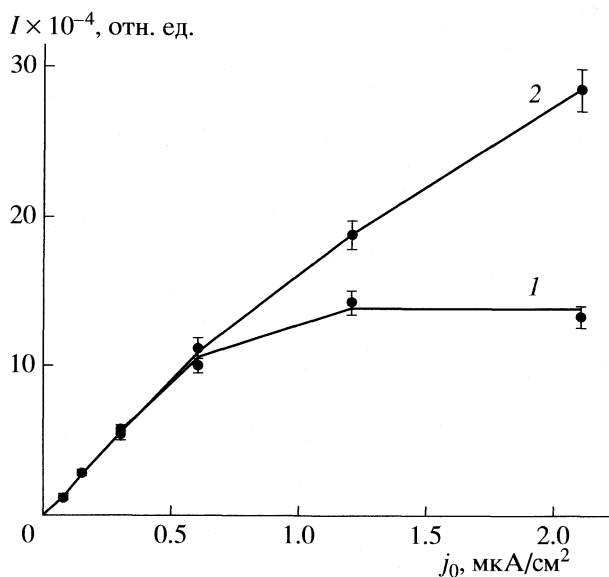


Рис. 1. Зависимости токов I_{st} (1) и I_0 (2) при $\Delta t = 15$ с от плотности тока ПИ для раствора глюкозооксидазы в глицерине ($c = 30$ мкмоль/л) по ионам $C_4H_8N^+$ ($m = 70$ а.е.м.).

(МО) – $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$, а также глюкозооксидаза (ГО) из *Aspergillus niger*.

Характерные вторичные ионы для определения содержания молекул растворенного вещества выбирались с использованием коэффициентов [16]

$$K_{Ob/Gl}^{\pm}(m_i) = I_{Ob}^{\pm}(m_i)/I_{Gl}^{\pm}(m_i)$$

для нахождения которых интенсивности пиков в масс-спектре раствора исследуемого вещества (Ob) делятся на интенсивности соответствующих пиков в масс-спектре чистого глицерина (Gl). Чем больше величина найденного коэффициента $K_{Ob/Gl}^{\pm}(m_i)$, тем в большей степени происхождение вторичного иона с массой m_i связано именно с растворенным веществом.

Как показали предварительные исследования, масс-спектр положительных вторичных ионов более информативен относительно определения содержания неповрежденных молекул в растворе для исследуемых объектов. Поэтому все основные измерения проведены с использованием масс-спектра положительных вторичных ионов. В результате выбраны либо ионы протонированной молекулы красителя (в случае ФК), либо комплекс M_i^+ для красителей, имеющих структуру вида M_iCl (НК, Р6Ж, МС). В случае МО, имеющего структуру вида M_iNa , вторичные ионы протонированной молекулы красителя (M_iNaH^+) регистрировались, но их пики имели значительно меньшую интенсивность, чем пики ионов M_iNH^+ поэтому для исследований обычно использова-

лись именно эти ионы (в некоторых экспериментах анализировалось поведение ионов M_i^+).

Для оценки концентрации молекул ГО в растворе выбраны многоатомные фрагментные ионы: $m = 70$ а.е.м. ($C_4H_8N^+$) и $m = 86$ а.е.м. ($C_5H_{12}N^+$), – относящиеся к группе вторичных ионов, характерных для белков [19, 20]. Измерения выполнены при комнатной температуре образца ($20\text{--}22^\circ\text{C}$).

Для зондирования жидкой матрицы часто используют быстрые атомы (Fast atom bombardment). Наряду с известными достоинствами [21] использование быстрых атомов имеет и свои недостатки. Основной из них – невозможность надежно контролировать и изменять параметры пучка бомбардирующих частиц. В данной работе в качестве бомбардирующих частиц использовались ионы Ag^+ с энергией 8 кэВ. Плотность тока пучка первичных ионов j_0 варьировалась в пределах от 0.075 мкА/см² до 3.0 мкА/см².

Проводились измерения двух основных типов:

1) при различных значениях j_0 последовательно, начиная с 0.075 мкА/см², и установившемся значении тока характерных вторичных ионов (ВИ) пучок первичных ионов (ПИ) уводился с образца на фиксированное время Δt (обычно 15 с). Затем пучок возвращался на мишень, и проводилось измерение зависимости $I(t)$ (I – величина тока выбранных вторичных ионов; t – время) вплоть до установления стационарного (или близкого к нему) значения тока выбранных ВИ. При этом фиксировались: I_0 – величина тока ВИ в момент подачи пучка на образец, I_{st} – величина стационарного тока ВИ и вид зависимости $I(t)$.

2) при большом фиксированном значении j_0 (обычно 3.0 мкА/см²) и установившемся значении тока характерных ВИ пучок ПИ уводился с образца на различное время Δt (обычно выбирался ряд значений Δt : 5; 10; 15; 30; 60; 120; 240 с); затем облучение образца пучком ПИ возобновлялось и проводилось измерение зависимости $I(t)$, подобно тому, как это делалось при проведении измерений первого типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Типичные зависимости первого типа приведены на рис. 1 (раствор глюкозооксидазы, вторичные ионы $C_4H_8N^+$, $\Delta t = 15$ с). В области малых плотностей токов ПИ ($j_0 < 0.3$ мкА/см²) величины токов I_0 и I_{st} совпадают, наблюдается близкое к прямо пропорциональному их изменение в зависимости от плотности тока ПИ. При больших плотностях тока ПИ наблюдается различный ход зависимостей $I_0(j_0)$ и $I_{st}(j_0)$. Зависимость $I_{st}(j_0)$ выходит на насыщение, в то время как $I_0(j_0)$ продолжает расти. Полученные зависимости качественно подобны для всех исследованных объектов, хотя ве-

личина эффекта (величина отношения I_0/I_{st}) и некоторые особенности зависят от объекта.

В табл. 1 приведены величины отношений I_0/I_{st} для растворов различных красителей и глюкозооксидазы. Время выдержки раствора без бомбардировки первичными ионами составляло 120 с. Видно, что наибольший эффект наблюдается для растворов родамина 6Ж, нейтрального красного (даже при меньшем значении Δt) и метиленового синего; наименьший эффект наблюдается для растворов метилового оранжевого и глюкозооксидазы.

При плотностях тока $j_0 > 0.3$ мкА/см², временные зависимости $I(t)$ для всех исследованных объектов имеют спадающий характер с последующим выходом тока вторичных ионов I на стационарный уровень I_{st} . Падение тока I со временем тем более быстрое, чем больше плотность тока ПИ. Уменьшение разности токов $I - I_{st}$ со временем происходит по экспоненциальному закону (кроме небольшого начального участка в случае глюкозооксидазы). В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены такие зависимости в полулогарифмическом масштабе, измеренные при фиксированном значении $\Delta t = 15$ с для ряда значений j_0 в случае раствора нейтрального красного (вторичные ионы $C_{15}H_{17}N_4^+$). Видно, что измеренные разности $I - I_{st}$ при каждом значении j_0 допускают аппроксимацию экспоненциальной функцией $I - I_{st} \sim e^{-k_n t}$, где k_n – абсолютное значение тангенса угла наклона прямой при n -ом значении j_0 . Параметр k

Таблица 1. Отношения токов I_0 и I_{st} характерных вторичных ионов для растворов различных веществ в глицерине

Образец	M , а.е.м.	m_i	j_0	I_0/I_{st}
Р6Ж	479.03	443	2.4	14
НК	288.78	253	3.0	(10)
МС	319.86	284	3.0	4.3
ФК	354.38	355	3.0	3.3
МО	327.33	304	2.4	2.2
ГО	≈ 160000	70	2.1	2.2

Примечание. Значение в скобках измерено при $\Delta t = 30$ с.

увеличивается с ростом плотности тока первичных ионов.

Экспериментальные зависимости $I(t)$ при измерениях второго типа (при фиксированном значении $j_0 = 2-3$ мкА/см² и ряда значений Δt) для всех исследованных объектов имеют спадающий характер. Причем, длительность времени отключения пучка ПИ влияет только на абсолютную величину эффекта и не влияет на наклон зависимостей. Пример таких зависимостей для вторичных ионов глюкозооксидазы – $C_4H_8N^+$ приведен на рис. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты легко поддаются объяснению, если принять, что концентрация молекул красителя в приповерх-

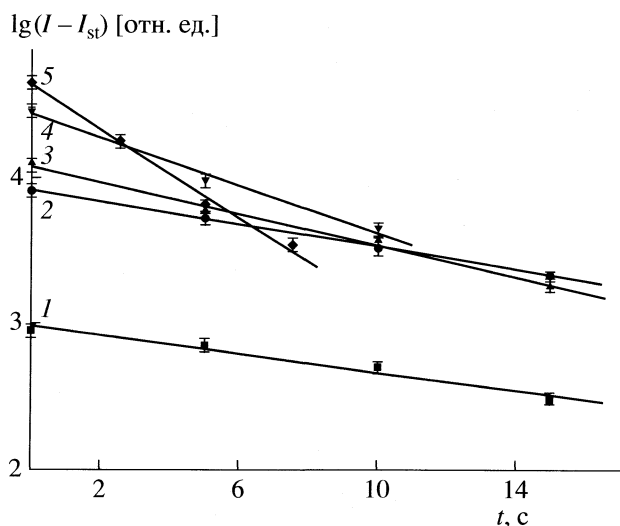


Рис. 2. Зависимости разности токов $I - I_{st}$ от времени для вторичных ионов $C_{15}H_{17}N_4^+$ после предварительного отключения пучка ПИ на $\Delta t = 15$ с для раствора нейтрального красного в глицерине ($c = 30$ ммоль/л) при $j_0 = 0.3$ (1), 0.45 (2), 0.6 (3), 1.2 (4), 2.4 (5) мкА/см².

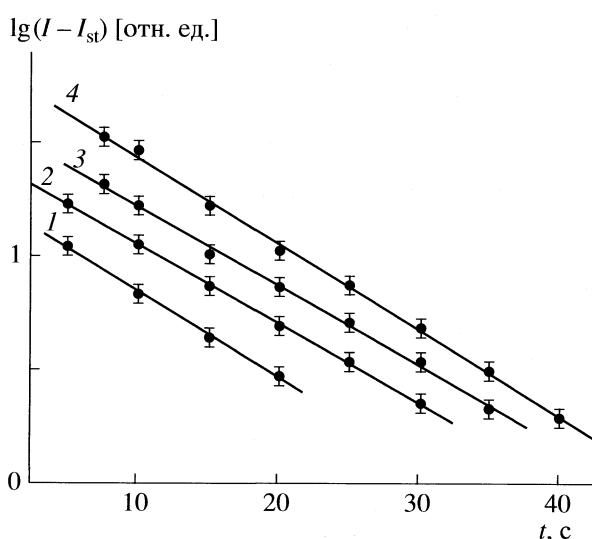


Рис. 3. Зависимости разности токов $I - I_{st}$ для вторичных ионов $C_4H_8N^+$ ($m = 70$ а.е.м.) от времени при $j_0 = 2.1$ мкА/см² после предварительного отключения пучка ПИ на время $\Delta t = 5$ (1), 15 (2), 60 (3), 120 с (4) для раствора глюкозооксидазы в глицерине ($c = 30$ мкмоль/л).

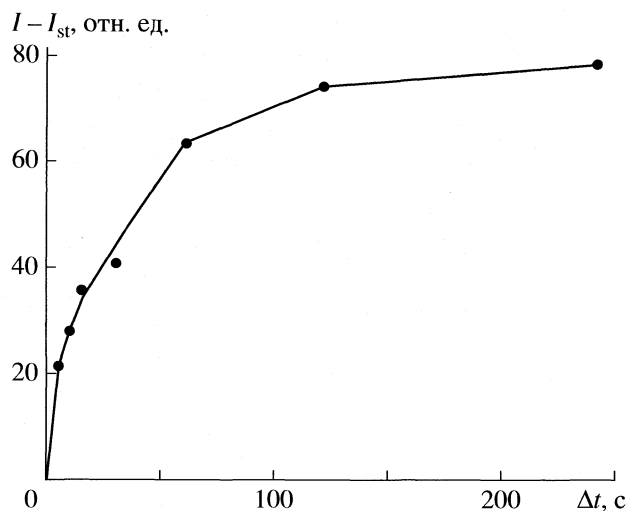


Рис. 4. Зависимость разности токов $I_0 - I_{st}$ от времени прекращения бомбардировки образца Δt в случае раствора фенолового красного для ионов $C_{19}H_{14}O_5SH^+$, $c = 30$ ммоль/л, $j_0 = 3$ мкА/см².

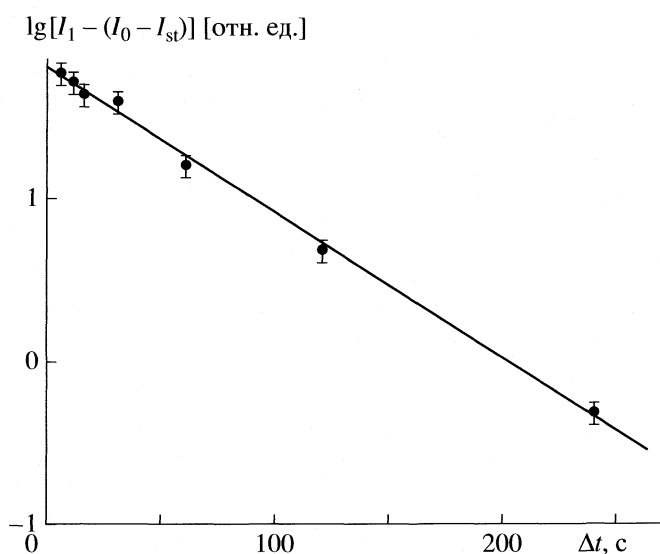


Рис. 5. Зависимость $I_1 - (I_0 - I_{st})$ от времени прекращения бомбардировки образца Δt в случае раствора фенолового красного для ионов $C_{19}H_{14}O_5SH^+$, $c = 30$ ммоль/л, $j_0 = 3$ мкА/см².

ностном слое образца–раствора определяется конкуренцией процессов разрушения растворенных молекул первичными ионами во время анализа и обновления приповерхностного слоя образца (анализируемая зона) неповрежденными молекулами, диффундирующими из объема раствора при одновременной диффузии фрагментов разрушенных молекул в объем раствора. При малых плотностях тока пучка ПИ ($j_0 < 0.3$ мкА/см²) процессы диффузии превалируют над процессами разрушения, состав раствора во время анализа практически не меняется. При повышении плотности тока пучка ПИ процесс обновления раствора неповрежденными молекулами начинает отставать от процесса их разрушения. Отставание тем больше, чем больше плотность тока пучка. Это приводит к нелинейному ходу зависимости $I_{st}(j_0)$. Прекращение ионной бомбардировки приводит к восстановлению состава раствора в приповерхностном слое образца, тем более полному, чем больше время, на которое прекращена бомбардировка. О степени восстановления раствора можно судить по току I_0 (ток характерных вторичных ионов в момент $t = 0$, т.е. в момент подачи пучка ионов на образец после отключения). Показателем полного восстановления образца будет служить отсутствие увеличения тока I_0 при дальнейшем увеличении времени отключения пучка Δt .

Если верно предположение о том, что концентрация молекул красителя (c) в анализируемой зоне восстанавливается за счет диффузии неповрежденных молекул из объема, то изменение c в этом слое раствора при прекращении бомбарди-

ровки образца на время Δt должно происходить по закону:

$$c = (c_0 - c_{st})(1 - e^{-K\Delta t}) + c_{st}, \quad (1)$$

где c_{st} – стационарная концентрация молекул красителя во время бомбардировки, c_0 – исходная концентрация раствора, K – параметр, зависящий от коэффициента диффузии и градиента концентраций “объем раствора – анализируемая зона”.

В данных измерениях были выбраны концентрации красителей, при которых ток характерных вторичных ионов пропорционален концентрации раствора ($I \sim c$) [17]. В этом случае зависимость (1) принимает вид:

$$I_0 - I_{st} = I_1(1 - e^{-K\Delta t}), \quad (2)$$

где $I_1 = \lim(I_0 - I_{st})$ при $\Delta t \rightarrow \infty$. В координатах $\ln(I_1 - (I_0 - I_{st})) - \Delta t$ зависимость (2) представляет собой прямую линию, абсолютное значение тангенса угла наклона которой равно K .

Рассмотрим для примера экспериментальные результаты, полученные в случае раствора фенолового красного. Представим экспериментальные данные в виде зависимости разности токов $I_0 - I_{st}$ для вторичных ионов $C_{19}H_{14}O_5SH^+$ от времени прекращения бомбардировки образца Δt (рис. 4). Видно, что практически полное восстановление концентрации молекул красителя в анализируемой зоне раствора происходит за время около 200 с. Примем, что при $\Delta t = 240$ с величина $I_0 - I_{st} = I_1$, и построим данную зависимость в координатах $\ln(I_1 - (I_0 - I_{st})) - \Delta t$ (рис. 5). Как видно, экспериментальные точки в пределах 15%-ной ошибки хорошо укладываются на прямую линию,

Таблица 2. Фрагменты масс-спектра положительных вторичных ионов для растворов красителей НК ($c = 30$ ммоль/л) и МО ($c = 30$ ммоль/л) в глицерине

m , а.е.м.	I , отн. ед.	Интерпретация	m , а.е.м.	I , отн. ед.	Интерпретация
НК			МО		
239	220	$C_{14}H_{15}N_4^+$	224	3000	$C_{14}H_{14}N_3^+$
240	80	$C_{14}H_{16}N_4^+$	225	2800	$C_{14}H_{15}N_3^+$
252	150	$C_{15}H_{16}N_4^+$	226	3300	$C_{14}H_{16}N_3^+$
253	1700	$C_{15}H_{17}N_4^+$	304	660	$C_{14}H_{14}N_3O_3S^+$
254	700	$C_{15}H_{18}N_4^+$	305	2800	$(C_{14}H_{14}N_3O_3S)H^+$
287	0	$C_{15}H_{16}N_4Cl^+$	306	7800	$(C_{14}H_{14}N_3O_3S)NH^+$
288	3	$C_{15}H_{17}N_4Cl^+$	327	1200	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa^+$
289	3	$C_{15}H_{18}N_4Cl^+$	328	2200	$(C_{14}H_{14}N_3O_3SNa)H^+$
290	0	$C_{15}H_{17}N_4Cl^+$	329	1100	$(C_{14}H_{14}N_3O_3SNa)NH^+$

что подтверждает правильность сделанных ранее предположений. По тангенсу угла наклона прямой находим коэффициент $K = 0.02 \text{ с}^{-1}$.

Что касается различий величины эффекта для разных красителей, можно предложить следующее объяснение. Все красители, величина эффекта для которых велика (Р6Ж, НК, МС), имеют химическую формулу вида M_iCl . При растворении этих красителей в глицерине молекула красителя диссоциирует на ионы M_i^+ и Cl^- . Это подтверждается исследованием масс-спектров вторичных ионов. Действительно, в масс-спектрах вторичных ионов растворов этих красителей регистрируются вторичные ионы M_i^+ и Cl^- , а также фрагменты комплекса M_i . Ионы вида $M_iCl^{\pm}$ (ионы молекулы красителя), $(M_iCl + H)^+$, $(M_iCl - H)^-$ или более сложные, включающие целую молекулу, в масс-спектрах зарегистрированы не был. В качестве иллюстрации в табл. 2 приведены характерные участки масс-спектра положительных вторичных ионов для глицеринового раствора нейтрального красного ($c = 30$ ммоль/л). Кажется логичным предположить, что при больших плотностях тока первичные ионы Ag^+ создают в приповерхностном слое образца избыточный положительный заряд. Возникающее при этом электрическое поле отталкивает положительно заряженные частицы в глубь образца. В результате содержание комплексов M_i^+ в приповерхностном слое образца уменьшается, а величина наблюдаемого эффекта для этих красителей увеличивается.

Красители феноловый красный и метиловый оранжевый, а также фермент глюкозооксидаза присутствуют в растворе в виде молекул (метиловый оранжевый, возможно, диссоциирован частично). Во всяком случае, в масс-спектрах положительных вторичных ионов при анализе растворов этих красителей регистрируются ионы

протонированной молекулы красителя, что характерно для веществ, присутствующих в растворе в виде целой молекулы [21]. В табл. 2 приведены также характерные участки масс-спектра положительных вторичных ионов для глицеринового раствора метилового оранжевого ($c = 30$ ммоль/л). Видно, что в случае этого красителя в масс-спектре регистрируются пики вторичных ионов, обусловленные присутствием недиссоциированной молекулы красителя в растворе. Поэтому эффекты, обусловленные зарядкой приповерхностной области образца, для этих красителей и глюкозооксидазы выражены значительно слабее.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие основные выводы. При исследовании органического вещества в жидкой (глицериновой) матрице с использованием МСВИ в приповерхностном слое образца наблюдается конкуренция процессов разрушения молекул растворенного вещества первичными ионами и обновления этого слоя за счет процессов диффузии. При этом образовавшиеся фрагменты молекул уходят в глубь раствора, а неповрежденные молекулы диффундируют из объема раствора в анализируемую зону. При малых плотностях тока первичных ионов процессы диффузии преобладают и анализируемая зона раствора успевает полностью обновляться. В этом случае можно считать, что информация получается преимущественно от неповрежденных молекул растворенного вещества. Существует критическая плотность тока первичных ионов, выше которой процессы восстановления анализируемой зоны начинают отставать от разрушающего воздействия первичных ионов, и состав приповерхностного слоя раствора изменяется. Концентрация неповрежденных молекул в растворе уменьшается. В случае исследованных органических красителей (родамин 6Ж, нейтральный красный, метиле-

новый синий, феноловый красный, метиловый оранжевый) и глюкозооксидазы критическая плотность тока первичных ионов составляет около 0.3 мкА/см². Дальнейшее увеличение плотности тока ионов приводит к развитию процессов, приводящих к разрушению анализируемого слоя образца. Например, при плотности тока первичных ионов 3.0 мкА/см² концентрация неповрежденных комплексом М⁺ в растворе в случае родамина 6Ж и нейтрального красного уменьшается на порядок и более.

В заключение еще раз подчеркнем, что при проведении МСВИ исследований с использованием жидкой матрицы для получения корректных результатов необходимо с большой осторожностью относиться к выбору рабочей плотности тока первичных ионов, чтобы избежать эффектов изменения концентрации растворенного вещества в процессе анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaltashov I.A., Eyles S.J. *Mass Spectrometry in Biophysics: Conformation and Dynamics of Biomolecules*, Pub. Wiley-Interscience, 2005. 458 p.
2. McDonnell L.A., Heeren R.M.A., de Lange R.P.J. and Fletcher I.W. // *J. American Society for Mass Spectrometry*. 2006. V. 17. № 9. P. 1195.
3. Nygren H., Malmberg P. // *Trends in Biotechnology*, 2007. V. 25. № 11. P. 499.
4. Guerquin-Kern J.-L., Wu T.-D., Quintana C., Croisy A. // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*. 2005. V. 1724. № 3. P. 22.
5. Belu A.M., Graham D.J. and Castner D.G. // *Biomaterials*. 2003. V. 24. № 21. P. 3635.
6. Panchaud A., Widmer E., Kussmann M. et al. // *Intern. J. Mass Spectrometry*. 2007. V. 268. Issues 2–3. P. 234.
7. Nygren H., Börner K., Malmberg P. and Hagenhoff B. // *Applied Surface Science*. 2006. V. 252. № 19. P. 6975.
8. Sjövall P., Lausmaa J., Johansson B. // *Anal Chem*. 2004. V. 76. № 15. P. 258.
9. Herrmann A.M., Ritz K., Nunan N. et al. // *Soil Biology and Biochemistry*. 2007. V. 39. № 8. P. 1835.
10. McPhail D.S. // *Applied Surface Science*. 2006. V. 252. № 19. P. 7107.
11. Ключев Н.А., Бродский Е.С. // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. 46. № 4. С. 57.
12. Cozzolino R., Gallagher R.T., Drewello T. // *Eur. J. Mass. Spectrom.* 2006. V. 12. № 1. P. 31.
13. Franski R., Szymanski A., Giertyk B. et al. // *J. Mass Spectrom.* 2002. V. 37. № 4. P. 372.
14. Kosevich M.V., Chagovets V.V., Shelkovsky V.S. et al. // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2007. V. 21. № 4. P. 466.
15. Suizdak G. *Mass Spectrometry for Biotechnology*. N.Y.: Acad. Press, 1996. 161 p.
16. Мельников В.Н., Литвинов В.А., Конне В.Т. и др. // *Вестник ХНУ. Сер. “Ядра, частицы, поля”*. 2006. № 721. С. 95.
17. Melnykov V.N., Litvinov V.A., Koppe V.T. et al. // 4th European Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry “SIMS Europe 2004”, Münster, 2004. P. 91.
18. Benninghoven A. // *Surf. Sci.* 1973. V. 35. P. 427.
19. Henry M., Dupont-Gillain C., Bertrand P. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 6271.
20. Melnykov V.N., Litvinov V.A., Koppe V.T. et al. // 4th European Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry “SIMS Europe 2004”, Münster, 2004. P. 95.
21. Покровский В.А., Мосин В.В. // *Теорет. и эксперим. химия*. 1987. № 1. С. 62.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64

МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРАТИРОВАННОЙ ИОНОМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИ(ЭФИР–ЭФИР-КЕТОНА)

© 2009 г. П. В. Комаров*, И. Н. Веселов*, **, А. С. Павлов*, П. Г. Халатур*, **

**Тверской государственный университет*

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

Поступила в редакцию 04.06.2008 г.

С использованием динамической теории функционала плотности (метод “мезоскопической динамики”) впервые выполнено моделирование протонпроводящей гидратированной мембраны на основе сульфированного ароматического поли(эфир–эфир-кетона). Для выбранной области параметров с помощью построенной модели продемонстрировано микрофазное разделение гидрофильных и гидрофобных звеньев полимерной цепи. Установлено, что в объеме мембраны формируется пространственная сеть водных доменов, стенки которых состоят из полярных (сульфированных) звеньев макромолекулы. Как показано сравнением с результатами для хорошо изученной мембраны нафiona-1100, сечения водных каналов двух систем имеют близкие значения, что должно обеспечивать приблизительно одинаковые характеристики ионной проводимости.

В качестве замены традиционных автономных источников электропитания в настоящее время рассматриваются низкотемпературные топливные элементы на основе водорода и метанола. Ключевой элемент этих устройств – иономерные мембраны. Они обеспечивают перенос протонов, изоляцию по электронам и барьерные функции между топливом и окислителем. Наиболее распространены мембраны на основе перфторполимеров группы “нафийон” (Nafion®) [1–3], благодаря их высокой долговечности, стойкости к окислению и уникальной ионной проводимости, которая может достигать $\sim 10^{-2}$ См/см. Однако такие мембраны теряют свои функциональные способности при температурах выше 80°C вследствие снижения протонной проводимости. Кроме того, они обладают высокой стоимостью (\$800 за 1 м²), и их производство токсично. Поэтому разработка дешевых и надежных иономерных мембран является важной задачей.

В настоящее время активно изучается возможность замены перфторполимеров другими синтетическими полимерами, например, сульфированными полигетероариленами. Наиболее перспективны среди них сульфированные ароматические поли(эфир–эфир-кетоны) (САПЭЭК), поскольку они имеют малую себестоимость, хорошие механические свойства, высокую химическую стойкость и долговечность (>3000 ч) [4–6]. Однако их ионная проводимость часто недостаточно высока ($(0.04–0.71) \times 10^{-2}$ См/см [6]). Поэтому актуальны поиск оптимального композиционного состава последовательности мономеров САПЭЭК и изу-

чение влияния химического строения на структуру водосодержащей мембраны и зависящего от этой структуры ионного транспорта.

К настоящему времени выполнено довольно много теоретических исследований свойств нафiona (см. детальный обзор [3]). Однако аналогичные публикации по сульфированным полигетероариленам отсутствуют. В данной работе приводятся первые результаты моделирования мембраны на основе САПЭЭК в рамках метода мезоскопической динамики (ММД) [7]. Для проверки адекватности используемого метода были выполнены тестовые расчеты для хорошо известной мембраны на основе нафiona-1100 [8].

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

В отличие от методов микроскопического моделирования (таких, как методы Монте-Карло и молекулярной динамики), где вычисления проводятся для атомов или молекул, в мезоскопическом моделировании рассматривается поведение коллективных переменных – плотностей и полей. Основная идея динамической теории функционала плотности, развитой в работе [7], может быть сформулирована следующим образом. Динамика неравновесной системы подчиняется зависящему от времени уравнению Гинзбурга–Ландау. Для того, чтобы найти химические потенциалы компонентов используется специфический прием: предполагается, что на систему наложено некоторое гипотетическое внешнее поле, которое влияет на конформацию цепей и определяется самосо-

гласованным образом. Задача состоит в том, чтобы проследить временную эволюцию плотностей компонентов системы.

В методе мезоскопической динамики исследуемая система помещается в кубическую ячейку объемом V с периодическими граничными условиями. Все молекулы заменяются эквивалентными гауссовыми цепями, которые состоят из силовых центров (“мезоскопических частиц”) различного типа α . Они соответствуют определенным группам атомов или последовательностям структурных единиц макромолекулы. Предполагается, что все мезоскопические частицы имеют одинаковый объем v , который зависит от параметризации системы и определяет степень ее огрубления. Этот объем определяет характерную длину $a = (6v/\pi)^{1/3}$ и тем самым задает масштабный диапазон, доступный для моделирования. Если в системе присутствует низкомолекулярный растворитель, то несколько молекул растворителя может быть сопоставлена одна мезоскопическая частица соответствующего типа. Каждому типу частиц α сопоставляется зависящие от времени локальные плотности $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$, $\alpha = \{A, B, C, \dots\}$, которые описывают их распределение в пространстве.

Для компонента α можно записать следующее диффузионное уравнение Ланжевена [7]

$$\frac{\partial \phi_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = L_\alpha \nabla^2 \frac{\delta F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]}{\delta \phi_\alpha(\mathbf{r})} + \eta_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где $F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]$ – функционал энергии Гельмгольца, L_α – коэффициенты подвижности мезоскопических частиц типа α , $\eta_\alpha(\mathbf{r}, t)$ – стохастический шум, распределение которого подчиняется флуктуационно-диссипативной теореме [7]. Функциональная производная $\delta F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]/\delta \phi_\alpha(\mathbf{r})$ представляет собой парциальный химический потенциал $\mu_\alpha(\mathbf{r})$ компонента α в точке $\mathbf{r}$. Поскольку система, описываемая уравнением (1), в общем случае находится в неравновесном состоянии, вводятся гипотетические внешние поля $\omega_\alpha(\mathbf{r})$, которые действуют на компонент α и подбираются так, что в каждый момент времени t распределение плотностей $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ отвечает равновесному состоянию. Тем самым проблема вычисления химических потенциалов $\mu_\alpha(\mathbf{r})$ переформулируется в проблему, связанную с вычислением внешних полей $\omega_\alpha(\mathbf{r})$, что делается в рамках стандартного метода самосогласованного среднего поля (ССП). Заметим, что поля $\omega_\alpha(\mathbf{r})$ влияют только на отдельно взятые цепи, но не на межмолекулярные взаимодействия. Поэтому они входят лишь в ту часть энергии Гельмгольца, которая относится к индивидуальным макромолекулам. Если в системе присутству-

ет n_M макромолекул каждого сорта, связь между $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ и $\omega_\alpha(\mathbf{r})$ определяется функциональной производной

$$\phi_\alpha[\omega](\mathbf{r}) = -n_M k_B T \partial \ln Z_M / \partial \omega_\alpha(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, Z_M – внутримолекулярный статистический интеграл:

$$Z_M[\omega] = \frac{1}{\lambda^3 (2\pi a^3/3)^{3(N_M-1)/2}} \times \int_{V^{N_M}} \exp \left\{ - \left[H_0^{(M)}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N_M} \omega_\alpha^{(i)}(\mathbf{r}) \right] / k_B T \right\} \prod_{i=1}^{N_M} d\mathbf{r}_i. \quad (3)$$

Здесь λ – длина тепловой волны де Бройля, $H_0^{(M)}(\mathbf{r})$ – гамильтониан стандартной модели гауссовой цепи, которая рассматривается как последовательность осцилляторов, связанных гармоническим потенциалом с силовой константой $k = 3k_B T/a^2$:

$$H_0^{(M)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} k \sum_{i=1}^{N_M-1} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2. \quad (4)$$

Дальнейшая конкретизация модели предполагает выбор феноменологического выражения для энергии Гельмгольца системы $F[\phi, \omega]$. Функцию $F[\phi, \omega]$ удобно представить как сумму двух частей – “идеального” вклада

$$F_0[\phi, \omega] = -k_B T \ln \frac{\prod_M Z_M^{n_M}[\omega]}{\prod_M n_M!} - \sum_\alpha \int \omega_\alpha(\mathbf{r}) \phi_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5)$$

зависящего как от $\phi_\alpha(\mathbf{r})$, так и от $\omega_\alpha(\mathbf{r})$, и “неидеального” вклада

$$F_{\text{int}}[\phi] = F_{\text{ev}}[\phi] + F_{\text{comp}}[\phi], \quad (6)$$

который определяется только распределением плотности компонентов $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ и учитывает взаимодействие макромолекул друг с другом $F_{\text{ev}}[\phi]$, а также эффекты, обусловленные конечной сжимаемостью системы $F_{\text{comp}}[\phi]$. Для $F_{\text{ev}}[\phi]$ записывается выражение

$$F_{\text{ev}}[\phi] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \int u_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_\alpha(\mathbf{r}) \phi_\beta(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (7)$$

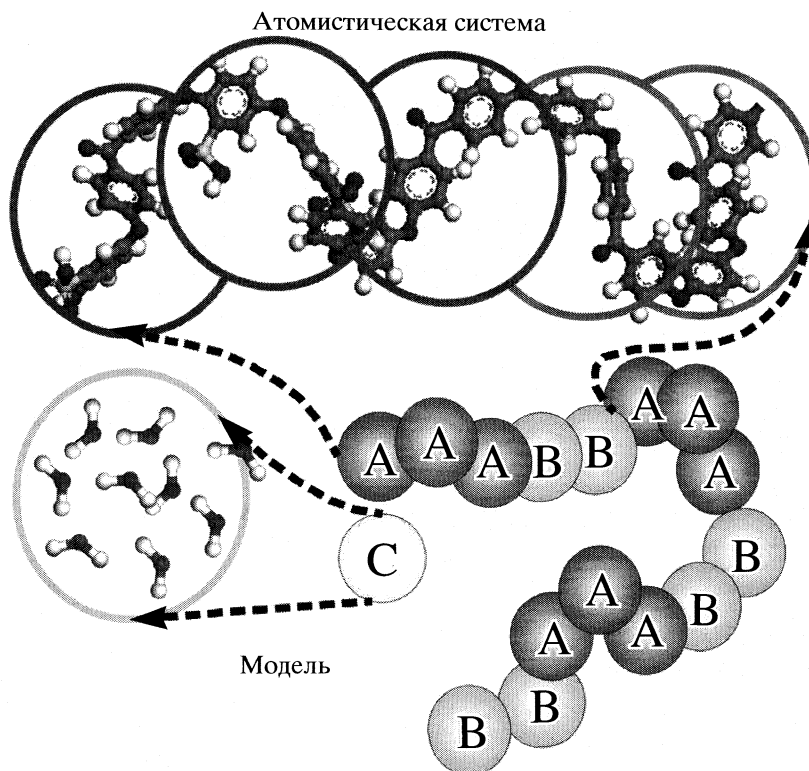


Рис. 2. Взаимное соответствие реальных объектов и их мезоскопического представления.

32×32 узла. Поскольку вычисление длины a через базовый объем v дает значение, равное 0.78 нм, из соображений удобства шаг между узлами решетки был выбран равным 1 нм. Это позволяет в рамках рассматриваемой модели изучать структурообразование в кубической ячейке с длиной ребра 32 нм. В качестве первого шага изучения мембран на основе САПЭЭК были выбраны три композиционных состава полярных и неполярных звеньев, которые далее условно обозначаются как: $[A_1V_1]_{20}$, $[A_3B_2]_8$, $[A_3V_1]_{10}$ и отвечают трем степеням сульфирования полимера DS : 50, 60 и 75% соответственно. Температура системы была фиксирована (298 К), содержание воды варьировалось от 0.13 до 0.38 объемных долей.

Для контроля разделения фаз (гидрофильной, гидрофобной и воды) в модели был использован параметр порядка Λ_α . Эта характеристика определяется как средняя разность по объему между квадратом локальной плотности $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ и квадратом средней плотности

$$\Lambda_\alpha(t) = \frac{V}{V} \int [\phi_\alpha^2(\mathbf{r}, t) - \bar{\phi}_\alpha^2] d\mathbf{r}. \quad (12)$$

Большая величина параметра порядка указывает на сильное фазовое разделение, в то время как малые значения Λ_α отвечают гомогенному состоянию системы.

Для всех расчетов в качестве начального состояния ($t = 0$) было использовано гомогенное распределение плотности $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ для $\alpha = A, B$ и C . Полное время расчета для каждого набора параметров варьировалось от 400 до 1000 мкс. Продолжительность вычислений $t_{\max}$ контролировалась условием сходимости энергии Гельмгольца $|F(t + 10 \text{ мкс}) - F(t)|/F(t) < 0.002$.

Начальная стадия эволюции систем ($t < 100$ мкс) характеризуется быстрым изменением параметра порядка, после чего его величина медленно достигает насыщения в течение продолжительного временного интервала (рис. 3), пока энергия Гельмгольца системы не прекращает изменяться; в худшем случае $t_{\max} \approx 900$ мкс. Как результат в конечном состоянии наблюдается негетогенное распределение плотности $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t_{\max})$. Данный факт иллюстрирует рис. 4, где показаны величины $\Lambda_\alpha(t_{\max})$ для $\alpha = A, B$ и C . Визуализация фазового разделения показана на рис. 5, где выполнено контурное построение проекции плотности на сечении $V(x, y, 0)$ в случае $DS = 60\%$ и $w = 0.13$. Для всех трех вариантов сульфирования полярные звенья (A) формируют переходные зоны между гидрофобной (B) и водной фазой (C). Полученную морфологию можно сравнить с губчатой структурой, заполняющей весь объем ячейки моделирования.

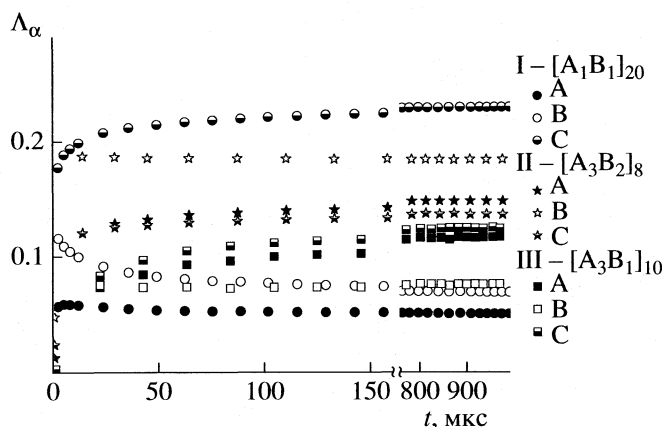


Рис. 3. Эволюция параметра порядка Λ_α ($\alpha = A, B, C$) при $T = 298$ К и $w = 0.29$ для трех степеней сульфирования DS : I – 50, II – 60, III – 75%.

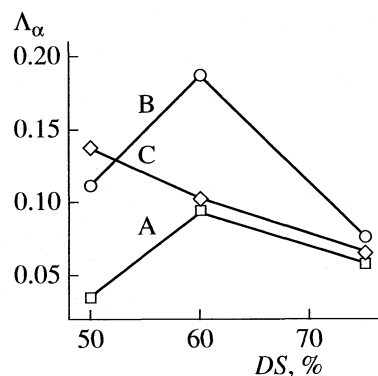


Рис. 4. Зависимость Λ_α от степени сульфирования DS при $T = 298$ К, $w = 0.29$.

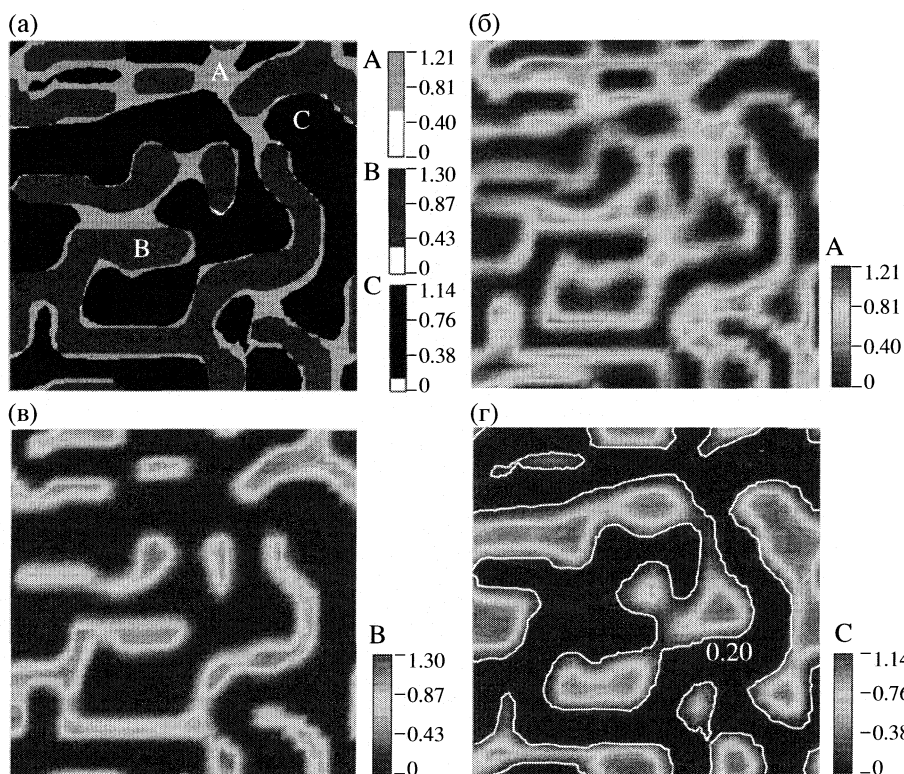


Рис. 5. Контурное построение сечения $V(x, y, 0)$ парциальных плотностей ϕ_α мезоскопических частиц при $DS = 60\%$, $w = 0.29$ и $T = 298$ К: а – комбинированное построение плотностей трех подсистем для $\phi_A \geq 0.3$, $\phi_B \geq 0.5$, $\phi_C \geq 0.2$; б – построение изоплотностей для подсистемы А, в – для В, г – для С.

Вернемся к рис. 3. В поведении параметров порядка (гидрофобной и гидрофильной фаз) наблюдается переход через экстремум при $DS = 60\%$, где они имеют максимальные значения. Очевидно, что начальное упорядочение (переход от $DS = 50\%$ к 60%) происходит в результате слияния водных доменов, взаимодействующих с сульфогруппами. Далее с ростом DS (переход от 60 к 75%) полярные звенья начинают образовывать доминантную фазу. В результате возрастает растворимость поли-

мера и как следствие падает упорядочение в гидрофильной и гидрофобной подсистемах.

Для проверки адекватности результатов был выполнен сравнительный анализ морфологий водных каналов САПЭЭК с $DS = 60\%$ и нафiona-1100 при фиксированном содержании воды в мембранах ($w = 0.33$). Набор параметров для нафiona (композиционный состав, величины $\chi_{\alpha\beta}$ и v) был взят из работы [8]. Выполненное моделирование

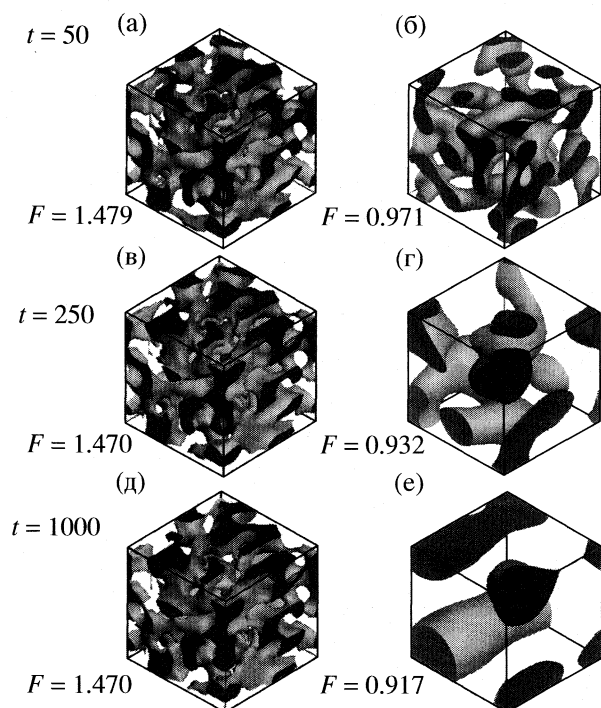


Рис. 6. Сравнение морфологий водных каналов при $\phi_C \geq 0.5$ и значений энергии Гельмгольца F (в единицах R/TV) для мембран САПЭЭК ($DS = 60\%$) и нафйон-1100, полученные на различных этапах эволюции систем t (мкс) при $T = 298$ К.

полностью воспроизводит морфологию нафйона на малых временных масштабах $t \leq 150$ мкс, рассмотренных авторами [8].

Объемная визуализация полученных морфологий для разных стадий эволюций двух систем представлена на рис. 6. Там же приведены значения энергии Гельмгольца для контроля сходимости решения уравнений Ланжевена. Для САПЭЭК наблюдается быстрая сходимость энергии системы, поэтому его морфология стабильна. Однако для нафйона сходимость энергии заметно хуже. Чтобы ее достигнуть, требуется интегрирование динамических уравнений (1) на больших временных интервалах (>1000 мкс). Если на начальных стадиях эволюции система нафйон/вода по морфологии близка к САПЭЭК, то при достижении сходимости решения уравнений (1) структура мембраны претерпевает существенные изменения.

Сравнительный анализ морфологии мембран САПЭЭК и нафйона показывает, что водные каналы, формирующиеся в нафйоне, являются более широкими и прямолинейными. Как видно из рис. 6, в случае САПЭЭК они имеют сложную топологию с многочисленными тупиковыми ответвлениями. Тем не менее, общая площадь сечения каналов в двух системах имеет близкие значе-

ния. Это дает основания утверждать, что ионная проводимость двух систем, непосредственно связанная со структурой водных каналов, также должна быть приблизительно одинаковой.

Таким образом, разработана модель гидратированной мембраны на основе ароматических поли(эфир-эфир-кетон)ов в рамках метода мезоскопической динамики. В качестве первого шага изучения таких материалов рассмотрены три композиции полярных и неполярных звеньев, отвечающих разным степеням сульфирования полимера. Выполненные расчеты демонстрируют микрофазное разделение гидрофильных и гидрофобных звеньев при достаточно большом содержании воды в системе, что сопровождается формированием проникающей системы гидрофильных каналов, заполненных водой. Тестовое моделирование, выполненное в рамках используемой схемы ММД, полностью воспроизводит морфологию нафйонной мембраны [8]. Это позволяет считать адекватными полученные для САПЭЭК результаты.

В качестве следующих шагов использования разработанной модели предполагается исследование порога перколяции в мембранах САПЭЭК при низком содержании воды в мембране для различной степени сульфирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00385-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson M.S., Gottesfeld S. // *Electrochem. J. Soc.* 1992. V. 139. P. 28.
2. Morris D.D., Sun X.J. // *Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 50. P. 1445.
3. Mauritz K.A., Moore R.B. // *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* 2004. V. 104. P. 4535.
4. Xing P., Robertson G.P., Guiver M.D. et al. // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 229. P. 95.
5. Han-Lang W., Chen-Chi M.M., Chia-Hsun L., Chih-Yuan C. // *J. Polym. Sci. B*. 2006. V. 44. P. 3128.
6. Lakshmi V.V., Choudhary V., Varma I.K. // *Macromol. Symp.*, 2004. V. 210. P. 21.
7. Fraaije J.G.E.M., van Vlimmeren B.A.C., Maurits N.M. et al. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 4260.
8. Wescott J.T., Qia Y., Subramanian L., Capehart T.W. // *Ibid.* 2006. V. 124. P. 134702.
9. Jin X., Bishop T.M., Ellis S.T. // *Br. Polym. J.* 1985. V. 17. P. 4.
10. Bicerano J. *Prediction of Polymer Properties*. Third Edition. N.Y.: Marcel Dekker Inc. US, 2002.
11. Flory P.J. // *Disc. Farad. Soc.* 1970. V. 49. P. 7.
12. Eichinger B.E., Rigby D.R., Muir M.H. // *Comput. Polym. Sci.* 1995. V. 5. P. 147.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 537.226.11.2

МОДЕЛЬ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ, ЯВЛЕНИЙ АГРЕГАЦИИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ АГРЕГАТЫ

© 2009 г. В. А. Дуров, А. П. Москалец

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

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

Поступила в редакцию 18.04.2008 г.

На основе квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора (QCNAS) впервые развита модель раствора полярных веществ, основными фрагментами надмолекулярной структуры которых являются цепочечные и звездообразные агрегаты, содержащие произвольное число лучей. Развита аналитическая модель расчета концентраций агрегатов, интегральных (средние числа агрегации) и дифференциальных (функции распределения агрегатов по топологическому типу, составу, размерам и пр.) характеристик надмолекулярной организации растворов. Получены выражения для дипольных моментов агрегатов и дипольных факторов корреляции компонентов раствора. С помощью этих соотношений установлены взаимосвязи диэлектрической проницаемости раствора, а также его термодинамических функций смешения, с термодинамическими и структурными параметрами его надмолекулярной организации.

Развитие моделей надмолекулярной организации жидких систем представляет интерес для разработки новых методов анализа структуры неупорядоченных конденсированных систем и, в частности, выявления роли дальних корреляций молекул за пределами ближайших координационных сфер в области диапазонов межмолекулярных расстояний нанометрового масштаба. Особый интерес представляют жидкие системы со специфическими направленными взаимодействиями типа водородных связей, в которых возможно образование надмолекулярных структур различной топологии и состава [1].

Для изучения надмолекулярной организации жидких систем актуальным представляется развитие квазихимической модели описания процессов, протекающих в веществе в ходе теплового движения молекул. Развитие этого подхода на основе квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора (QCNAS) позволило дать описание термодинамических, диэлектрических, оптических и кинетических свойств жидкостей и растворов на основе единой молекулярной модели вещества, получить новые данные о термодинамических, кинетических и структурных характеристиках процессов теплового движения молекул в жидкостях [1–7]. В квазихимической модели, базирующейся на описании равновесных и неравновесных состояний вещества на основе концепции внутренних переменных различной природы и тензорной размерности [5], используется “химический” язык описания процессов, про-

текающих в веществе, в частности, перестроек его надмолекулярной структуры [1–7].

Топологическая структура надмолекулярных агрегатов в жидких системах определяется рядом факторов, из которых выделим один, а именно число специфических связей, образуемых молекулами. Наиболее типичные формы надмолекулярных агрегатов – линейные, циклические, разветвленные звездообразные, гребнеобразные, древообразные и сеточные структуры [1–7]. Если молекула может образовать две межмолекулярные связи, то это приводит к образованию цепочечных или циклических структур. Если число связей больше двух, то возможно образование разветвленных гребнеобразных и сетчатых надмолекулярных агрегатов.

В настоящее время детально разработаны модели описания структуры, состава и свойств (дипольный момент, тензор поляризуемости) цепочечных [1, 7–13], циклических [1, 7, 14] и гребнеобразных [15–17] агрегатов; установлены взаимосвязи надмолекулярной структуры и термодинамических параметров агрегации с термодинамическими [1, 7, 12, 13, 16], диэлектрическими [1, 7, 8, 10, 11, 15] и оптическими [1, 7, 9, 17, 18] свойствами жидкостей и растворов (см. обобщающие работы [1–7], а также [19–21]).

Задачи описания структуры и свойств надмолекулярных агрегатов, образованных нековалентными межмолекулярными взаимодействиями молекул в жидкостях, близки к соответствующим задачам теории полимерных молекул (см., например, [22, 23]), хотя лабильность агрегатов в

жидкостях вносит свои существенные особенности [1–7]. Однако в теории полимерных молекул, как правило, методы перечисления и описания свойств разветвленных молекул (и их мономерных звеньев) детально не рассматриваются, и основной целью является нахождение средних молекулярно-статистических величин, связанных с распределением молекул по размерам [23–25]. Особый интерес представляет нахождение средних размеров и дипольных моментов в рамках реалистичных моделей полимерных молекул, учитывающих структуру мономерных звеньев, и внутренние степени свободы движения относительно химических связей в полимерной молекуле.

Особый класс разветвленных надмолекулярных структур представляют звездообразные агрегаты, в которых центр звезды образован молекулами одного типа, а лучи – молекулами другого типа. В таких случаях необходимо совместное рассмотрение как топологически линейных (цепочечных), так и разветвленных надмолекулярных структур в жидкостях.

В работе разрабатываются методы перечисления этих структур, описания термодинамики цепочечной и звездообразной агрегации на основе QCNAS [1–7, 12, 13]; нахождения интегральных и дифференциальных параметров агрегации, дипольных моментов агрегатов; и установления взаимосвязей диэлектрической проницаемости с термодинамическими и структурными характеристиками надмолекулярной архитектуры растворов с цепочечным и звездообразным характером агрегации.

Интерес к разработке молекулярных моделей диэлектрической проницаемости обусловлен тем, что, в отличие от дифракционных методов (рентгенография, нейтронография), методов ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопии, термодинамических методов изучения агрегации в жидкостях (см. [1–7]), анализ диэлектрических свойств позволяет получить новую информацию о термодинамических и структурных характеристиках надмолекулярной агрегации, и в особенности, о структуре жидких систем за пределами ближайших координационных сфер в диапазоне межмолекулярных расстояний нанометрового масштаба [1–7].

Анализ структурных и термодинамических параметров надмолекулярной организации растворов по данным о диэлектрической проницаемости ϵ_s проводится с помощью уравнения [10, 11], представляющего собой обобщение теории

Кирквуда–Фрелиха [26] на растворы полярных веществ:

$$\frac{9k_B T}{4\pi N_A \epsilon_s} \sum_j x_j^0 V_{m,j} \left[\frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty,j})}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,j})} \right] = \sum_j g_j^{\text{dip}} x_j^0 \mu_j^2 \left[\frac{(\epsilon_{\infty,j} + 2)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,j})} \right]^2, \quad (1)$$

где k_B – константа Больцмана, N_A – число Авогадро, T – температура, x_j^0 , $V_{m,j}$, ϵ_{∞} – мольная доля и молярный объем компонента, деформационная диэлектрическая проницаемость компонента j , μ_j – дипольный момент молекулы в вакууме, g_j^{dip} – дипольный фактор корреляции j -ого компонента раствора:

$$g_j^{\text{dip}} = \frac{\langle \mu_j \mu_j^* \rangle}{\mu_j^2}. \quad (2)$$

Дипольный фактор корреляции раствора g_s^{dip} определяется уравнением:

$$g_s^{\text{dip}} = \frac{9k_B T}{4\pi N_A \epsilon_s} \frac{\sum_j x_j^0 V_{m,j} [(\epsilon_s - \epsilon_{\infty,j})/(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,j})]}{\sum_j x_j^0 \mu_j^2 [(\epsilon_{\infty,j} + 2)/(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,j})]^2} = \frac{\sum_j g_j^{\text{dip}} x_j^0 \mu_j^2 [(\epsilon_{\infty,j} + 2)/(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,j})]^2}{\sum_j x_j^0 \mu_j^2 [(\epsilon_{\infty,j} + 2)/(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,j})]^2}. \quad (3)$$

Для вычисления дипольного фактора корреляции раствора g_s^{dip} (3) и, далее, его диэлектрической проницаемости ϵ_s необходимы данные о надмолекулярной структуре раствора, заключенные в факторах корреляции компонентов раствора g_j^{dip} . Факторы корреляции g_j^{dip} определяются пространственными корреляциями как однородных, так и разнородных компонентов раствора [10, 11].

Выражения, связывающие факторы корреляции компонентов g_j^{dip} с термодинамическими и структурными параметрами надмолекулярной агрегации для моделей цепочечных агрегатов произвольного размера и состава получены в [10]; эти результаты были распространены на модели цепочечных и циклических [1, 7, 14] и гребнеобразных агрегатов [14].

Задачей данной работы является нахождение аналитических выражений для величин (2), выражающих их связи со структурными и термодинамическими характеристиками надмолекулярной организации растворов. Эта задача представляет непосредственный интерес для расчета размеров и дипольных моментов полимерных молекул, а также, например, проблем гомогенной и гетерогенной нуклеации в жидких системах [27, 28].

Формулировка модели надмолекулярной структуры растворов, содержащих цепочечные и звездообразные ассоциаты

Рассмотрим бинарный раствор компонентов А и В. Будем полагать, что молекулы А и В содержат группы атомов $a_1, a_2, \dots, a_k$ и b_1, b_2 , соответственно, которые могут принимать участие в образовании связей $a_i \dots b_2 = a_i b$ ($i = 1, 2, \dots, k$) и $b_1 \dots b_2 = bb$. Например, в растворе пропанон (А) – метанол (В) возможно образование водородных связей $C=O \dots HO$ (ab) и $HO \dots HO$ (bb) между молекулами. В молекуле пропанона в роли a_1 выступает атом кислорода карбонильной группы, в молекуле спирта b_1 – атом кислорода, а b_2 – атом водорода гидроксильной группы.

Таким образом, в растворе имеются мономерные молекулы компонентов А и В – A_1, B_1 ; цепочечные ассоциаты B_n ($n \geq 2$); цепочечные комплексы молекул А с мономерами и ассоциатами молекул В – AB_n , ($n \geq 1$); и звездообразные комплексы, центром которых является молекула А, вследствие образования молекулой А двух или более связей с ассоциатами молекул В, обозначаемые далее $AB_{n_1} B_{n_2} \dots B_{n_k}$, где индекс $n_i \geq 0$ ($i = 1, 2, \dots, k$) характеризует длину i -го луча в звездообразном агрегате. Таким образом, стехиометрический состав раствора есть:

$$A_1 + B_1 + B_2 + \dots + B_m + \dots + AB + AB_2 + \dots + AB_j + \dots + AB_{n_1} B_{n_2} \dots B_{n_k} + \dots \quad (4)$$

Примерами бинарных растворов А – В с указанной надмолекулярной структурой агрегатов служат растворы кетонов, диоксанов, сульфоксидов (А) с одноатомными спиртами, аминами, амидами (В). Эта модель представляет также интерес для рассмотрения разбавленных (по отношению к воде) растворов неэлектролитов, в частности растворов вода – спирт. Образование таких структур, разумеется, не исключается и в однокомпонентных жидкостях.

Учтем, далее, что в общем случае молекула В может образовать связь с другой молекулой В несколькими способами, отличающимися взаимным расположением молекул в пространстве [2, 5]. Так, например, атом кислорода в спиртах имеет две неподеленные пары электронов, и поэтому

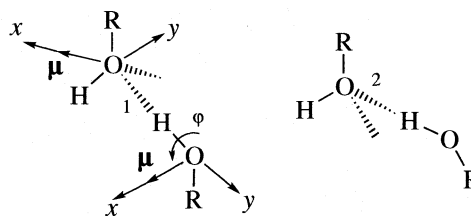


Рис. 1. Фрагменты ассоциатов молекул одноатомных спиртов R-OH и молекулярные системы координат. Два состояния H-связей обозначены как “1” и “2”; μ – вектор дипольного момента молекулы спирта; φ – угол вращения вокруг водородной связи [8, 10].

связь типа $OH \dots O$ между молекулами в агрегатах может осуществляться двумя способами, отличающимися взаимным расположением молекул в пространстве (рис. 1). В дальнейшем для различных способов образования связей в агрегатах мы будем использовать введенный в [8, 9] термин “состояние связи”. Состояния связей В...В в ассоциатах и комплексах будем описывать набором индексов $\{l_i\}$, где $l_i = 1, 2, \dots, q_{bb}$ обозначает состояние связи между i -й и $(i + 1)$ -й молекулами, а q_{bb} – общее число возможных состояний связи между молекулами В.

Пронумеруем молекулы В в цепочечных ассоциатах B_n следующим образом. Будем начинать нумерацию с той концевой молекулы, у которой функциональная группа участвует в образовании связи как основание. Например, для цепочечных ассоциатов одноатомных спиртов нумерация начинается с молекулы, у которой свободен протон гидроксильной группы (группа b_1). Тогда любой линейный агрегат, состоящий из n молекул В, однозначно определяется заданием индексов $\{n, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}\} \equiv \{n, l\}$ [2, 5].

Введенное обозначение $AB_{n_1} B_{n_2} \dots B_{n_k}$ для звездообразных агрегатов, имеющих k лучей, учитывает только их стехиометрический состав. Перейдем к описанию внутренней структуры звездообразных комплексов посредством более детальной характеристики описывающих их индексов.

Перечисление молекул В в комплексах $AB_{n_1} B_{n_2} \dots B_{n_k}$ проведем с помощью двух индексов – i и j (B_{ij}), первый из которых указывает номер луча ($i = 1, 2, \dots, k$), а второй является порядковым номером этой молекулы ($j = 1, 2, \dots$) в i -ом луче в направлении от центра звезды. Центр звезды – молекула А – не нумеруется.

Различные способы образования связей А...В в комплексах будут характеризоваться вектором d , компоненты которого d_i равны номерам групп a_i , участвующих в образовании связей молекулой А ($i = 1, 2, \dots, k$). Например, если в образовании комплекса, центральная молекула которого мо-

жет образовать $k = 5$ лучей, участвуют группы a_1, a_3, a_4 молекулы А, то для него соответствующий вектор $\mathbf{d} = (1, 3, 4)$. При этом будем считать, что каждая группа a_i в молекулах А может образовывать только одну связь ($d_i \neq d_j, j < i$). Это значит, например, что в молекуле кетона две пары электронов атомов кислорода карбонильной группы рассматриваются как две различные группы.

Задание индексов $\{d_1, d_2, \dots, d_k; n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}; l_{21}, l_{22}, \dots, l_{2, n_2-1}; \dots; n_k, l_{k1}, l_{k2}, \dots, l_{k, n_k-1}\} \equiv \{\mathbf{d}; n_1, \mathbf{l}_1; \dots; n_k, \mathbf{l}_k\}$ однозначно определяет произвольный комплекс типа $AB_{n_1}B_{n_2} \dots B_{n_k}$.

При описании звездообразных комплексов типа $AB_{n_1}B_{n_2} \dots B_{n_k}$ имеют место две различные ситуации, связанные с симметрией молекулы А – центра звезды. Именно, если молекула А имеет тривиальную группу симметрии (несимметричный центр), то любые ассоциаты, получающиеся перестановкой лучей i и j , ($AB_{n_1}B_{n_2} \dots B_{n_i} \dots B_{n_j} \dots B_{n_k}$ и $AB_{n_1}B_{n_2} \dots B_{n_j} \dots B_{n_i} \dots B_{n_k}, i \neq j$) будут различными. Если же молекула А имеет какие-либо элементы симметрии (симметричный центр), то некоторые ассоциаты при перестановке индексов могут оказаться одинаковыми. Каждый из этих двух случаев требует отдельного рассмотрения. В этой работе мы ограничимся первым из них, а именно, моделью звездообразной агрегации с несимметричным центром.

Таким образом, ассоциаты и комплексы будут обозначаться как:

$$B_n - \{n, \mathbf{l}\}, \quad (n \geq 2),$$

$$AB_{n_1}B_{n_2} \dots B_{n_k} - \{\mathbf{d}; n_1; \mathbf{l}_1; \dots; n_k, \mathbf{l}_k\}. \quad (5)$$

Группы символов в обозначении каждого комплекса, разделяемые точкой с запятой, соответствуют молекуле А, и каждой из цепей молекул В в той же последовательности, что и нумерация связывающих групп молекул А. Для краткого обозначения агрегата произвольного состава и строения используем индексы ($m; n; r$), где m – число молекул А, n – число молекул В в составе агрегата, r – индекс изомера, который различает ассоциаты с одинаковыми числами m и n и различным строением.

Процессы последовательного образования агрегатов описываются совокупностью термодинамических констант равновесия, выраженных через активности агрегатов и мономерных молекул. Эти соотношения, описываемые в рамках квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора (QCNAS) [1–7, 12, 13], имеют вид $K^T = K_v \Gamma^{\text{dis}} \Gamma^{\text{dip}}$, в которых K_v – концентрационная константа равновесия, отвечающая модели Флори [29], а множители Γ^{dis} и Γ^{dip} выражаются через

коэффициенты активности агрегатов, отражающие вклады дисперсионных и дипольных взаимодействий в коэффициенты активности агрегатов $\{\gamma_i^{\text{dis}}\}, \{\gamma_i^{\text{dip}}\}$, и по форме эти множители подобны выражениям для констант равновесия с заменой активностей реагентов на коэффициенты активности. Величины Γ^{dis} и Γ^{dip} оцениваются на основе соотношений QCNAS. Уравнения для термодинамических констант равновесия K^T позволяют описать зависимость от концентрации раствора концентрационных констант равновесия K_v , возникающую вследствие вариации вкладов дисперсионных и дипольных взаимодействий в коэффициенты активности агрегатов.

Концентрационные константы равновесия K_v для процессов цепочечной ассоциации имеют вид

$$B_1 + B_1 \rightleftharpoons B_{2, l_1},$$

$$K_{v, bb, l_1} = \frac{c_{\{2, l_1\}}}{c_b^2 V_{m, b}}, \quad l_1 = 1, \dots, q_{bb}, \quad (6)$$

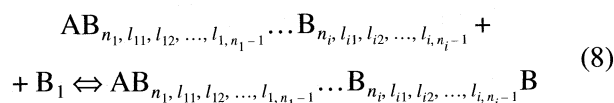
$$B_{n, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}} + B_1 \rightleftharpoons B_{n+1, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}, l_n},$$

$$K'_{v, bb, l_{n-1} l_n} = \frac{c_{\{n+1, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}, l_n\}}}{c_{\{n, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}\}} c_b V_{m, b}}, \quad (7)$$

$$n \geq 2, \quad l_n = 1, \dots, q_{bb}.$$

Описание образования цепочечных ассоциатов описывается константами равновесия процессов димеризации K_v (6), и образования ассоциатов, начиная с тримеров K'_v (7), позволяет учесть кооперативность процессов образования Н-связей в процессах последовательной цепочечной агрегации [8, 9]. В выражениях (6), (7) и далее $c_b = c_{B_1}$, $c_a = c_{A_1}$ – концентрации мономеров B_1 и A_1 соответственно, $c_{\{2, l_1\}}$, $c_{\{n, \mathbf{l}\}}$ и т.д. – молярные концентрации соответствующих агрегатов, $V_{m, b}$ – молярный объем компонента В.

Зарождение нового луча – процесс образования связи $a_j \dots b_2$ в звездообразном агрегате, в котором ранее было i лучей



описывается константами равновесия (9)

$$K_{v, ab, i+1, d_j} =$$

$$= \frac{c_{\{\mathbf{d}; n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}; \dots; n_i, l_{i1}, l_{i2}, \dots, l_{i, n_i-1}; 1\}}}{c_{\{\mathbf{d}; n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}; \dots; n_i, l_{i1}, l_{i2}, \dots, l_{i, n_i-1}; 0\}} c_b V_{m, b}}, \quad (9)$$

$$l_{11}, l_{12}, \dots = 1, \dots, q_{bb},$$

значения которых зависят только от числа лучей – $i + 1$ – и состояния d_j образующейся связи $A \cdots B$.

Рост j -ой цепи, как и образование цепочечных ассоциатов (см. (6), (7)), описывается константами равновесия (10) процессов агрегации, которые приводят к образованию лучей, состоящих из двух молекул В:

$$\begin{aligned} & AB_{n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}} \cdots B_{n_p, l_{i1}, l_{i2}, \dots, l_{i, n_i-1}} B + \\ & + B_1 \Leftrightarrow AB_{n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}} \cdots B_{n_p, l_{i1}, l_{i2}, \dots, l_{i, n_i-1}} B_{2, l_{j1}}, \\ & K_{v, bb, d_j, l_{j1}} = \\ & = \frac{C_{\{d; n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}; \dots; n_p, l_{i1}, l_{i2}, \dots, l_{i, n_i-1}; 2, l_{j1}\}}}{C_{\{d; n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}; \dots; n_p, l_{i1}, l_{i2}, \dots, l_{i, n_i-1}; 1\}} C_b V_{m, b}}, \\ & l_{11}, l_{12}, \dots = 1, \dots, q_{bb}; \end{aligned} \quad (10)$$

и констант равновесия (11) процессов, приводящих к образованию лучей, состоящих из более чем двух молекул В:

$$\begin{aligned} & AB_{n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}} \cdots B_{n_p, l_{j1}, l_{j2}, \dots, l_{j, n_j-1}} + \\ & + B_1 \Leftrightarrow AB_{n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}} \cdots B_{n_j+1, l_{j1}, l_{j2}, \dots, l_{j, n_j}}, \\ & K'_{v, bb, d_j, l_{j, n_j-1}, l_{j, n_j}} = \\ & = \frac{C_{\{d; n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}; \dots; n_j+1, l_{j1}, l_{j2}, \dots, l_{j, n_j}\}}}{C_{\{d; n_1, l_{11}, l_{12}, \dots, l_{1, n_1-1}; \dots; n_p, l_{j1}, l_{j2}, \dots, l_{j, n_j-1}\}} C_b V_{m, b}}, \\ & n_j \geq 2, \quad l_{11}, l_{12}, \dots = 1, \dots, q_{bb}. \end{aligned} \quad (11)$$

Значения констант (10) зависят только от состояния новой связи l_{j1} , (11) – от состояний образующейся l_{jn_j} и предшествующей l_{j, n_j-1} связей.

Термодинамические функции процессов ассоциации и комплексообразования, рассчитываемые на основе констант равновесия K_v (6)–(11), соответствуют стандартным состояниям, отвечающим чистым агрегатам и мономерным молекулам [1–7, 13].

В дальнейшем для краткости обозначений в формулах будут использованы константы равновесия $K = K_c$, выраженные через молярные концентрации реагентов и связанные с константами равновесия K_v (6)–(11) соотношениями вида [1, 7]

$$K = K_c = K_v V_{m, b}. \quad (12)$$

Например, для процессов образования цепочечных ассоциатов (6), (7) [8, 9]:

$$\begin{aligned} & B_1 + B_1 \Leftrightarrow B_{2, l_1}, \\ & K_{bb, l_1} = \frac{c_{\{2, l_1\}}}{c_b^2}, \quad l_1 = 1, \dots, q_{bb}, \end{aligned} \quad (13)$$

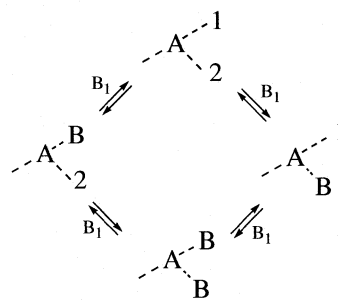


Рис. 2. Взаимосвязь констант равновесия образования лучей в звездообразных комплексах.

$$\begin{aligned} & B_{n, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}} + B_1 \Leftrightarrow B_{n+1, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}, l_n}, \\ & K'_{bb, l_{n-1} l_n} = \frac{c_{\{n+1, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}, l_n\}}}{c_{\{n, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}\}} c_b}, \\ & n \geq 2, \quad l_n = 1, \dots, q_{bb}. \end{aligned} \quad (14)$$

Константы равновесия образования комплексов зависимы. Например, для комплекса AB_2 возможны два пути его последовательного образования (рис. 2). Это приводит к взаимосвязям констант равновесия процессов (8), так как концентрация конечного агрегата, образованного по первому пути (левая часть рисунка), равна $K_{ab, 11} K_{ab, 22} c_a c_b^2$, а по второму (правая часть) – $K_{ab, 12} K_{ab, 21} c_a c_b^2$, откуда следует, что $K_{ab, 11} K_{ab, 22} = K_{ab, 12} K_{ab, 21}$. Далее мы будем использовать только независимые константы $K_{ab, i+1, d_j}$, т.е., для определенности, те, у которых первый индекс не больше второго, а именно $K_{ab, 11}$, $K_{ab, 25}$ и т.д.

Интегральные и дифференциальные характеристики агрегации

Уравнения (6)–(11) позволяют найти связь концентраций ассоциатов с константами их образования и концентрациями мономеров. Для цепочечных и звездообразных агрегатов имеем выражения (15) и (16) соответственно:

$$c_{\{n, 1\}} = K_{bb, l_1} \left(\prod_{r=1}^{n-2} K'_{bb, l_r l_{r+1}} c_b^n \right), \quad n \geq 2; \quad (15)$$

$$\begin{aligned} & c_{\{d; n_1, l_{11}, \dots, n_p, l_{i1}\}} = \\ & = c_a \prod_{j=1}^i \left(K_{ab, j d_j} K_{bb, d_j, l_{j1}} \prod_{r=1}^{n_j-2} K'_{bb, d_j, l_{jr} l_{j, r+1}} c_b^{n_j} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Суммарные молярные концентрации мономерных молекул А и звездообразных комплексов – $c_{A, \text{sum}}$ и, соответственно, мономерных молекул В, цепочечных ассоциатов молекул В и всех звездо-

образных агрегатов – $c_{B, \text{sum}}$ определяются соотношениями (17), (18) с подстановкой в них выражений (15), (16):

$$c_{B, \text{sum}} = c_b + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=1}^q c_{\{n, l\}} + \sum_{i=1}^k \sum_{n_i=1}^{\infty} \sum_{\mathbf{d}} \sum_{l_i=1}^q c_{\{\mathbf{d}; n_i, l_i, \dots, n_i, l_i\}}, \quad (17)$$

$$c_{A, \text{sum}} = c_a + \sum_{i=1}^k \sum_{n_i=1}^{\infty} \sum_{\mathbf{d}} \sum_{l_i=1}^q c_{\{\mathbf{d}; n_i, l_i, \dots, n_i, l_i\}}. \quad (18)$$

Брутто-концентрации компонентов раствора – c_A^0, c_B^0 – определяются соотношениями (19), (20) с подстановкой в них выражений (15), (16):

$$c_B^0 = c_b + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=1}^q n c_{\{n, l\}} + \sum_{i=1}^k \sum_{n_i=1}^{\infty} \sum_{\mathbf{d}} \sum_{l_i=1}^q \left(\sum_{j=1}^i n_j \right) c_{\{\mathbf{d}; n_i, l_i, \dots, n_i, l_i\}} = \quad (19)$$

$$= c_b \frac{\partial c_{B, \text{sum}}}{\partial c_b},$$

$$c_A^0 = c_a + \sum_{i=1}^k \sum_{n_i=1}^{\infty} \sum_{\mathbf{d}} \sum_{l_i=1}^q c_{\{\mathbf{d}; n_i, l_i, \dots, n_i, l_i\}} = c_{A, \text{sum}}, \quad (20)$$

где, напомним, $\mathbf{l}_i$ ($i = 1, \dots, k$) – вектор размерности $n_i - 1$ с компонентами $l_{ij} = 1, \dots, q_{bb}$. Вектор $\mathbf{d}$ размерности i имеет компоненты, являющиеся упорядоченными выборками из k элементов. Например, при $k = 5$ и $i = 4$ для $\mathbf{d}$ имеем набор $C_k^i = \frac{k!}{i!(k-i)!}$ векторов, по которым идет суммирование в соотношениях (17)–(20), именно, (1, 2, 3, 4); (1, 2, 3, 5); (1, 2, 4, 5); (1, 3, 4, 5); (2, 3, 4, 5). Тожество в правой части выражения (19) получается прямым дифференцированием соотношения (17) с учетом равенств (15) и (16).

Замкнутые выражения для суммарной концентрации цепочечных ассоциатов в уравнении (17) получены в работе [8] с использованием техники матричного суммирования, которая будет использоваться в этой работе и далее.

Для вычисления в выражении (17) суммы слагаемых, относящихся к звездообразным комплексам, рассмотрим луч с номером d_j и сгруппируем

все члены, которые к нему относятся; соответствующий вклад в сумму (17) есть:

$$K_{ab, jd_j} c_b + \sum_{n_j=2}^{\infty} \sum_{l_j=1}^q K_{ab, jd_j} K_{bb, d_j, l_j} \prod_{r=1}^{n_j-2} K'_{bb, d_j, l_j, r+1} c_b^{n_j}. \quad (21)$$

После выполнения суммирования по всем состояниям связей типа В...В, $\mathbf{l}_j$, а затем по числу молекул в луче n_j , приведем выражение (21) к виду:

$$K_{ab, jd_j} c_b + \sum_{n_j=2}^{\infty} K_{ab, jd_j} \tilde{\mathbf{K}}_{bb, d_j, 1} \mathbf{K}_{bb, d_j}^{n_j-2} \mathbf{J}_{q_{bb}} c_b^{n_j} = \quad (22)$$

$$= K_{ab, jd_j} c_b [1 + c_b \tilde{\mathbf{K}}_{bb, d_j, 1} (\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b \mathbf{K}_{bb, d_j})^{-1} \mathbf{J}_{q_{bb}}].$$

Здесь и далее $\mathbf{E}_q$ – единичная матрица порядка q ; $\mathbf{J}_q$ – вектор-столбец размерности q , все элементы которого равны 1; знак тильды обозначает операцию транспонирования матриц; $\mathbf{K}_{bb, j, 1}$ и $\mathbf{K}_{bb, j}$ – матрицы порядка $q_{bb} \times 1$ и $q_{bb} \times q_{bb}$ соответственно, составленные из констант равновесия процессов (10) и (11):

$$\mathbf{K}_{bb, j, 1} = \begin{pmatrix} K_{bb, j, 1} \\ K_{bb, j, 2} \\ \vdots \\ K_{bb, j, q_{bb}} \end{pmatrix}; \quad (23)$$

$$\mathbf{K}_{bb, j} = \begin{pmatrix} K'_{bb, j, 11} & K'_{bb, j, 12} & K'_{bb, j, 1q_{bb}} \\ K'_{bb, j, 21} & K'_{bb, j, 22} & K'_{bb, j, 2q_{bb}} \\ & \ddots & \\ K'_{bb, j, q_{bb}1} & K'_{bb, j, q_{bb}2} & K'_{bb, j, q_{bb}q_{bb}} \end{pmatrix}.$$

В итоге рассматриваемая часть выражения (17), отвечающая звездообразным агрегатам, примет вид

$$\sum_{i=1}^k \sum_{(d_1, d_2, \dots, d_i)} \prod_{j=1}^i K_{ab, jd_j} \Lambda_j, \quad (24)$$

где $\Lambda_j = [1 + c_b \tilde{\mathbf{K}}_{bb, j, 1} (\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b \mathbf{K}_{bb, j})^{-1} \mathbf{J}_{q_{bb}}]$. Для дальнейших преобразований выделим в (24) сумму всех слагаемых, отвечающих, например, двухлучевым звездам ($i = 2$):

$$K_{ab, 11} \Lambda_1 K_{ab, 22} \Lambda_2 + K_{ab, 11} \Lambda_1 K_{ab, 23} \Lambda_3 + \dots + \quad (25)$$

$$+ K_{ab, 11} \Lambda_1 K_{ab, 2k} \Lambda_k + K_{ab, 12} \Lambda_2 K_{ab, 23} \Lambda_3 + \dots +$$

$$+ K_{ab, 12} \Lambda_2 K_{ab, 2k} \Lambda_k + \dots + K_{ab, 1, k-1} \Lambda_{k-1} K_{ab, 2k} \Lambda_k.$$

После перегруппировки слагаемых в соотношении (25) получаем:

$$K_{ab,11}\Lambda_1(K_{ab,22}\Lambda_2 + K_{ab,23}\Lambda_3 + \dots + K_{ab,2k}\Lambda_k) + \\ + K_{ab,12}\Lambda_2(0 + K_{ab,23}\Lambda_3 + \dots + K_{ab,2k}\Lambda_k) + \\ + \dots + K_{ab,1,k-1}\Lambda_{k-1}(0 + \dots + 0 + K_{ab,2k}\Lambda_k) = \\ = \tilde{\mathbf{K}}_{ab,1}\Lambda\mathbf{A}_2\Lambda\mathbf{J}_k, \quad (26)$$

где $\mathbf{K}_{ab,1}$ – вектор порядка k , составленный из констант равновесия процессов зарождения нового луча (9); матрицы $\mathbf{A}_i$ ($i \geq 2$) имеют верхний треугольный вид и размерность $k \times k$, входящие в них элементы в первых $i - 2$ строках нулевые, а ненулевыми являются элементы $k - i + 1$ строк, располагающиеся над главной диагональю, и представляющие собой константы равновесия (9):

$$\mathbf{K}_{ab,1} = \begin{pmatrix} K_{ab,11} \\ K_{ab,12} \\ \vdots \\ K_{ab,1k} \end{pmatrix}, \quad (27)$$

$$\mathbf{A}_i = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{ab,ii} & K_{ab,i,i+1} & K_{ab,ik} \\ 0 & 0 & K_{ab,i,i+1} & K_{ab,ik} \\ 0 & 0 & 0 & K_{ab,ik} \\ & & & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (27)$$

$\Lambda = \text{diag}\{\Lambda_j\}$ – диагональная матрица размерности $k \times k$ вида

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \Lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_2 & 0 \\ & & \ddots \\ 0 & 0 & \Lambda_k \end{pmatrix} = \quad (28)$$

$$= c_b[\mathbf{E}_k + c_b\|\tilde{\mathbf{K}}_{bb,i,1}\|(\mathbf{E}_{kq_{bb}} - c_b\|\mathbf{K}_{bb,i}\|)^{-1}(\mathbf{E}_k \otimes \mathbf{J}_{q_{bb}})],$$

где $\|\tilde{\mathbf{K}}_{bb,i,1}\| = \bigoplus_{i=1}^k \tilde{\mathbf{K}}_{bb,i,1}$ и $\|\mathbf{K}_{bb,i}\| = \bigoplus_{i=1}^k \mathbf{K}_{bb,i}$ – блочно-диагональные матрицы размерности $k \times kq_{bb}$ и $kq_{bb} \times kq_{bb}$, соответственно, диагональными блоками в которых являются векторы-строки $\tilde{\mathbf{K}}_{bb,i,1}$ и матрицы $\mathbf{K}_{bb,i}$; знак $\bigoplus$ обозначает прямую сумму матриц [30].

Проводя аналогичные рассуждения для произвольного значения числа лучей $i = 1, 2, \dots, k$ для суммы (24) получим выражение

$$\tilde{\mathbf{K}}_{ab,1}[\Lambda + \Lambda\mathbf{A}_2\Lambda + \Lambda\mathbf{A}_2\Lambda\mathbf{A}_3\Lambda + \dots + \\ + \Lambda\mathbf{A}_2\Lambda\mathbf{A}_3\Lambda \dots \mathbf{A}_k\Lambda]\mathbf{J}_k, \quad (29)$$

которое является суммой геометрической прогрессии

$$\tilde{\mathbf{K}}_{ab,1}(\mathbf{E}_k \mathbf{0} \dots \mathbf{0})[\mathbf{E}_{k^2} + \mathbf{A} + \mathbf{A}^2 + \dots] \times \\ \times (\mathbf{E}_k \otimes \Lambda)(\mathbf{J}_k \otimes \mathbf{E}_k)\mathbf{J}_k = \tilde{\mathbf{K}}_{ab,1}(\mathbf{E}_k \mathbf{0} \dots \mathbf{0}) \times \\ \times (\mathbf{E}_{k^2} - \mathbf{A})^{-1}(\mathbf{E}_k \otimes \Lambda)\mathbf{J}_{k^2} \quad (30)$$

со знаменателем, равным нильпотентной матрице $\mathbf{A}$ порядка k размерности $k^2 \times k^2$:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & \Lambda\mathbf{A}_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda\mathbf{A}_3 & 0 \\ & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Lambda\mathbf{A}_k \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (\mathbf{E}_k \otimes \Lambda)\mathbf{K}_{ab}^\Delta \mathbf{K}_{ab}^\Delta = \quad (31)$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \Lambda\mathbf{A}_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda\mathbf{A}_3 & 0 \\ & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Lambda\mathbf{A}_k \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

В выражении (30) и далее знак $\otimes$ обозначает прямое произведение матриц [30].

В итоге приходим к следующему соотношению для суммарной концентрации (17) агрегатов, содержащих в своем составе молекулы В:

$$c_{B, \text{sum}} = c_b[1 + c_b\tilde{\mathbf{K}}_{bb,1}(\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b\mathbf{K}_{bb})^{-1}\mathbf{J}_{q_{bb}}] + \\ + c_a(\tilde{\mathbf{e}}_1 \otimes \mathbf{K}_{ab,1})[\mathbf{E}_{k^2} - (\mathbf{E}_k \otimes \Lambda)\mathbf{K}_{ab}^\Delta]^{-1}(\mathbf{E}_k \otimes \Lambda)\mathbf{J}_{k^2}, \quad (32)$$

где $\tilde{\mathbf{e}}_1 = (1, 0, \dots, 0)$ – единичный орт размерности k , а $\mathbf{K}_{bb,1}$ и $\mathbf{K}_{bb}$ – матрицы порядка $q_{bb} \times 1$ и $q_{bb} \times q_{bb}$, введенные в работе [8], составлены из констант процессов димеризации (6) и образования агрегатов, начиная с тримеров – (7) соответственно:

$$\mathbf{K}_{bb,1} = \begin{pmatrix} K_{bb,1} \\ K_{bb,2} \\ \vdots \\ K_{bb,q_{bb}} \end{pmatrix};$$

$$\mathbf{K}_{bb,j} = \begin{pmatrix} K'_{bb,11} & K'_{bb,12} & K'_{bb,1q_{bb}} \\ K'_{bb,21} & K'_{bb,22} & K'_{bb,2q_{bb}} \\ & & \ddots \\ K'_{bb,q_{bb}1} & K'_{bb,q_{bb}2} & K'_{bb,q_{bb}q_{bb}} \end{pmatrix}.$$

Путем аналогичных преобразований получаем выражение для суммарной концентрации комплексов $c_{A, \text{sum}}$ (18), содержащих в своем составе молекулы А:

$$c_A^0 = c_{A, \text{sum}} = c_a + c_a(\tilde{\mathbf{e}}_1 \otimes \mathbf{K}_{ab, 1}) \times \\ \times [\mathbf{E}_{k^2} - (\mathbf{E}_k \otimes \mathbf{A})\mathbf{K}_{ab}^\Delta]^{-1}(\mathbf{E}_k \otimes \mathbf{A})\mathbf{J}_{k^2}. \quad (33)$$

Выражение для брутто-концентрации молекул В, согласно (19), получаем дифференцированием выражения (32) по концентрации мономерных молекул В c_b ; при выводе используются матричные тождества вида

$$\frac{\partial(\mathbf{A}^{-1})}{\partial \alpha} = -\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \alpha} \mathbf{A}^{-1} \quad \text{и} \quad (34)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{E} - \mathbf{AB})^{-1} = (\mathbf{E} - \mathbf{BA})^{-1}\mathbf{B}.$$

В итоге находим

$$c_B^0 = c_b + c_b^2 \tilde{\mathbf{K}}_{bb, 1} (2\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b \mathbf{K}_{bb}) \times \\ \times (\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b \mathbf{K}_{bb})^{-2} \mathbf{J}_{q_{bb}} + c_a c_b (\tilde{\mathbf{e}}_1 \otimes \mathbf{K}_{ab, 1}) \times \\ \times [\mathbf{E}_{k^2} - (\mathbf{E}_k \otimes \mathbf{A})\mathbf{K}_{ab}^\Delta]^{-1} \left(\mathbf{E}_k \otimes \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial c_b} \right) \times \\ \times [\mathbf{E}_{k^2} - \mathbf{K}_{ab}^\Delta (\mathbf{E}_k \otimes \mathbf{A})]^{-1} \mathbf{J}_{k^2}. \quad (35)$$

В уравнении (35)

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial c_b} = \mathbf{E}_k + c_b \|\tilde{\mathbf{K}}_{bb, i, 1}\| (2\mathbf{E}_{k_{q_{bb}}} - c_b \|\mathbf{K}_{bb, i}\|) \times \\ \times (\mathbf{E}_{k_{q_{bb}}} - c_b \|\mathbf{K}_{bb, i}\|)^{-2} (\mathbf{E}_k \otimes \mathbf{J}_{q_{bb}}). \quad (36)$$

Соотношения (32), (33), (35) и (36) дают возможность рассчитать среднюю степень ассоциации раствора n_{AB} , определяющую среднее число молекул в агрегатах, включая мономерные молекулы [1–7]:

$$n_{AB} = \frac{c^0}{c_{\text{sum}}} = \frac{c_A^0 + c_B^0}{c_a + c_{B, \text{sum}}}, \quad (37)$$

найти весовые $w_{(m; n; r)}$ и числовые $f_{(m; n; r)}$ функции распределения агрегатов по размерам и структуре, а также доли мономерных молекул А и В $-f_{A, m}$

и $f_{B, m}$, доли всех цепочечных агрегатов типа B_n ($n \geq 2$) и AB_n ($n \geq 1$) $-f_l$ и доли всех звездообразных комплексов $-f_s$:

$$w_{(m; n; r)} = \frac{(m+n)c_{(m; n; r)}}{c_A^0 + c_B^0}, \quad f_{(m; n; r)} = \frac{c_{(m; n; r)}}{c_a + c_{B, \text{sum}}}, \\ f_{B, m} = \frac{c_b}{c_a + c_{B, \text{sum}}}, \quad f_{A, m} = \frac{c_a}{c_a + c_{B, \text{sum}}}, \quad (38) \\ f_s = \frac{c_{A, \text{sum}} - c_a}{c_a + c_{B, \text{sum}}}.$$

Выражения (33), (35) будут использованы далее для расчета диэлектрических (2), (3) свойств раствора.

Дипольные факторы корреляции компонентов и диэлектрическая проницаемость раствора

Для нахождения взаимосвязи между диэлектрической проницаемостью ϵ_s (1) и дипольным фактором корреляции g_s^{dip} (3) раствора необходимо определить дипольные факторы корреляции компонентов раствора g_A^{dip} , g_B^{dip} (2), которые выражаются через дипольные моменты агрегатов, присутствующих в растворе, и их концентрации.

Обозначим дипольный момент молекулы В, находящейся в p -ом луче на j -ом месте, как $\mu_{b, pj}$, а дипольный момент молекулы А $-\mu_a$. Дипольные моменты $\mathbf{M}_{\{n, 1\}}$ цепочечных ассоциатов B_n и дипольные моменты $\mathbf{M}_{\{d; n_1, 1; \dots; n_p, 1\}}$ звездообразных комплексов $AB_{n_1}B_{n_2} \dots B_{n_p}$ выражаются соотношениями:

$$\mathbf{M}_{\{n, 1\}} = \sum_{j=1}^n \mu_{b, j} \quad \text{и} \quad (39)$$

$$\mathbf{M}_{\{d; n_1, 1; \dots; n_p, 1\}} = \sum_{p=d_1, \dots, d_i j=1}^{n_p} \mu_{b, pj} + \mu_a.$$

Используя определение дипольного фактора корреляции компонента раствора (2) для данной модели надмолекулярной организации, имеем (см. также [8–10]):

$$g_B^{\text{dip}} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{c_{\{n, 1\}} \langle \tilde{\mu}_{b, j} \mathbf{M}_{\{n, 1\}} \rangle}{\mu_b^2 c_B^0} + \sum_{i=1}^k \sum_{n_i=1}^{\infty} \sum_{d=1}^{\infty} \sum_{l_1=1}^{\infty} \sum_{l_i=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{n_p} \sum_{j=1}^{n_p} \frac{c_{\{d; n_1, 1; \dots; n_p, 1\}} \langle \tilde{\mu}_{b, pj} \mathbf{M}_{\{d; n_1, 1; \dots; n_p, 1\}} \rangle}{\mu_b^2 c_B^0}, \quad (40)$$

$$g_A^{\text{dip}} = \sum_{i=1}^k \sum_{n_i=1}^{\infty} \sum_{d=1}^{\infty} \sum_{l_1=1}^{\infty} \sum_{l_i=1}^{\infty} \frac{c_{\{d; n_1, 1; \dots; n_p, 1\}} \langle \tilde{\mu}_a \mathbf{M}_{\{d; n_1, 1; \dots; n_p, 1\}} \rangle}{\mu_a^2 c_A^0}. \quad (41)$$

В соотношениях (40), (41) полагается, что учитываются только корреляции молекулярных диполей, входящих в один и тот же агрегат [10], угловые скобки обозначают усреднение по внутренним степеням свободы агрегатов.

Сгруппировав слагаемые в соотношении (40) так, чтобы можно было выделить дипольные моменты каждого из агрегатов (39), запишем выражения для g_A^{dip} и g_B^{dip} в следующем виде:

$$g_B^{\text{dip}} = \frac{1}{\mu_b^2 c_B} \times \quad (42)$$

$$\times \left\{ c_{bb} \mu_b^2 + \sum_{n=21=1}^{\infty} \sum_{q=1}^q c_{\{n,1\}} \langle M_{\{n,1\}}^2 \rangle + \sum_{i=1}^k \sum_{n_i=1}^{\infty} \sum_{d=1}^d \sum_{l_i=1}^l \sum_{l_i=1}^q c_{\{d;n_1,l_1;\dots;n_p,l_p\}} \langle \tilde{M}_{\{d;n_1,l_1;\dots;n_p,l_p\}} (M_{\{d;n_1,l_1;\dots;n_p,l_p\}} - \mu_a) \rangle \right\},$$

$$g_A^{\text{dip}} = \frac{1}{\mu_a^2 c_A} \sum_{i=1}^k \sum_{n_i=1}^{\infty} \sum_{d=1}^d \sum_{l_i=1}^l \sum_{l_i=1}^q c_{\{d;n_1,l_1;\dots;n_p,l_p\}} \langle \tilde{\mu}_a M_{\{d;n_1,l_1;\dots;n_p,l_p\}} \rangle. \quad (43)$$

Запишем выражение (42) в виде суммы:

$$g_B^{\text{dip}} = g_{B,11}^{\text{dip}} + g_{B,12}^{\text{dip}} + g_{B,10}^{\text{dip}}, \quad (44)$$

в которой слагаемое $g_{B,11}^{\text{dip}}$ определяет вклад в дипольный фактор, обусловленный корреляциями диполей одной цепи или одного луча; слагаемое $g_{B,12}^{\text{dip}}$ выражает вклад корреляций между диполями двух различных лучей одного комплекса; наконец, слагаемое $g_{B,10}^{\text{dip}}$ отражает корреляции между диполями молекул В и молекулы А в звездобразных комплексах.

Для расчета скалярных произведений дипольных моментов типа $\tilde{\mu}_p \mu_q$, входящих в формулы (42) и (43), необходимо определить декартовы системы координат для каждой молекулы в агрегатах [8, 10]. Ось x_p системы координат, связанной с молекулой p , выбираем вдоль вектора дипольного момента μ_p . Ось y_p перпендикулярна x_p , а положительное направление оси z_p выбирается так, чтобы система $x_p y_p z_p$ была правой [6, 7].

Для каждого луча $i = 1, 2, \dots, k$ введем ортогональные матрицы $T_{bb,ij}$ ($j = 1, 2, \dots$), описывающие преобразование, которое переводит компоненты вектора дипольного момента молекулы $V_{i,j+1} - \mu_{b,i,j+1}$, выраженного в $(j+1)$ -ой декартовой системе координат, в компоненты этого вектора в j -ой системе координат — $\mu'_{b,i,j+1}$ [8, 10]:

$$\mu'_{b,i,j+1} = T_{bb,ij} \mu_{b,i,j+1}. \quad (45)$$

Матрицу перехода между системами координат первой молекулы В в i -ом луче и молекулы А обозначим как $T_{ab,i}$.

Найдем скалярное произведение векторов $\tilde{\mu}_p \mu_q$. Если обе молекулы V_p и V_q находятся в i -ом луче, то направление преобразования диполей

(45) определяется так же, как в случае цепочечных ассоциатов: $p < q$ [8]. Последовательно преобразуя вектор $\mu_{b,iq}$ от связанной с ним q -ой системы координат к системам отсчета предшествующих связей, получаем для этого вектора в системе координат p -ой молекулы выражение

$$T_{bb,ip} T_{bb,i,p+1} \dots T_{bb,i,q-1} \mu_{b,iq}, \quad (46)$$

где вектор $\mu_{b,iq}$ в собственной системе координат, как отмечалось, имеет вид $\tilde{\mu}_{b,iq} = (\mu_{b,iq} \ 0 \ 0)$.

Если молекулы V_p и V_q находятся в разных лучах (i_p и i_q), то их дипольные моменты приводятся к связанной с молекулой А системе координат, в которой выражения для дипольных моментов выглядят следующим образом:

$$T_{ab,i_p} T_{bb,i_p 1} T_{bb,i_p 2} \dots T_{bb,i_p,p-1} \mu_{b,i_p p} \quad \text{и} \quad (47)$$

$$T_{ab,i_q} T_{bb,i_q 1} T_{bb,i_q 2} \dots T_{bb,i_q,q-1} \mu_{b,i_q q}.$$

Тогда выражения для слагаемых в формуле (44) записываются следующим образом:

$$g_{B,11}^{\text{dip}} = \frac{1}{\mu_b^2 c_B} \sum_{m=0}^1 \sum_{i=1}^k \sum_{n_i=1}^{\infty} \sum_r c_{(m;\Sigma n_j;r)} \times$$

$$\times \sum_p \left[\sum_{j=1}^{n_p} \mu_{b,pj}^2 + 2 \sum_{1 \leq t < u \leq n_p} \tilde{\mu}_{b,pt} \left(\left\langle \prod_{j=t}^{u-1} T_{bb,pj} \right\rangle \right) \mu_{b,pu} \right] =$$

$$= \frac{1}{\mu_b^2 c_B} \sum_{m=0}^1 \sum_{i=1}^k \sum_{n_i=1}^{\infty} \sum_r c_{(m;\Sigma n_j;r)} \sum_{p=d_1, \dots, d_i} n_p \mu_{b,p}^2 +$$

$$+ \frac{2}{\mu_b^2 c_B} \sum_{n=11=1}^{\infty} \sum_{q=1}^q c_{\{n,1\}} \sum_{1 \leq t < u \leq n} \tilde{\mu}_{b,t} \left(\left\langle \prod_{j=t}^{u-1} T_{bb,j} \right\rangle \right) \mu_{b,u} + \quad (48)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2}{\mu_b^2 C_{B,i=1}} \sum_{d=1}^k \sum_{l_1, \dots, l_i=1}^q \sum_{n_1, \dots, n_i=2}^{\infty} c_{\{d; n_1, l_1; \dots; n_i, l_i\}} \times \\
& \times \sum_{p=d_1, \dots, d_i} \sum_{1 \leq t < u \leq n_p} \tilde{\mu}_{b, pt} \left(\left\langle \prod_{j=t}^{u-1} \mathbf{T}_{bb, pj} \right\rangle \right) \mu_{b, pu}, \\
& g_{B, 12}^{\text{dip}} = \frac{2}{\mu_b^2 C_B} \times \\
& \times \sum_{i=2}^k \sum_{p < s} \sum_{d=1}^q \sum_{l_1, \dots, l_i=1}^q \sum_{n_1, \dots, n_i=1}^{\infty} c_{\{d; n_1, l_1; \dots; n_i, l_i\}} \times \\
& \times \sum_{u=1}^{n_s} \sum_{t=1}^{n_p} \tilde{\mu}_{b, pt} \times \\
& \times \left(\left\langle \prod_{\alpha=1}^{t-1} \tilde{\mathbf{T}}_{bb, p\alpha} \tilde{\mathbf{T}}_{ab, p} \mathbf{T}_{ab, s} \prod_{\beta=1}^{u-1} \mathbf{T}_{bb, s\beta} \right\rangle \right) \mu_{b, su},
\end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned}
g_{B, 10}^{\text{dip}} &= \frac{1}{\mu_b^2 C_{B,i=1}} \sum_{d=1}^k \sum_{l_1, \dots, l_i=1}^q \sum_{n_1, \dots, n_i=1}^{\infty} c_{\{d; n_1, l_1; \dots; n_i, l_i\}} \times \\
& \times \sum_{p=d_1, \dots, d_i} \tilde{\mu}_a \left(\mathbf{T}_{ab, p} \sum_{t=1}^{n_p} \left(\prod_{\alpha=1}^{t-1} \mathbf{T}_{bb, p\alpha} \right) \right) \mu_{b, pt}.
\end{aligned} \quad (50)$$

Для нахождения сумм (48)–(50) необходимо провести усреднение входящих в них произведений матриц преобразования $\mathbf{T}_p \dots \mathbf{T}_q$ по внутренним степеням свободы $\{\phi\}$ агрегатов. Имеем [22]:

$$\langle \mathbf{T}_p \dots \mathbf{T}_q \rangle = \frac{\int (\mathbf{T}_p \dots \mathbf{T}_q) e^{\left(-\frac{U\{\phi\}}{RT}\right)} d\{\phi\}}{\int e^{\left(-\frac{U\{\phi\}}{RT}\right)} d\{\phi\}}, \quad (51)$$

где $U\{\phi\}$ – потенциальная энергия конфигурации агрегата, определяемая набором углов вращения вокруг межмолекулярных связей. Каждая матрица преобразования $\mathbf{T}_j$ является функцией соответствующего угла внутреннего вращения ϕ_j (рис. 1). Полагая вращения вокруг Н-связей в агрегатах независимыми [8–11], подразделим конфигурационную энергию агрегата $U\{\phi\}$ на сумму энергий вращения вокруг отдельных связей, что позволяет заменить (51) произведением соответствующих интегралов. В результате получим:

$$\left\langle \prod_{\alpha=p}^q \mathbf{T}_{\alpha} \right\rangle = \prod_{\alpha=p}^q \langle \mathbf{T}_{\alpha} \rangle. \quad (52)$$

Выражения для первых двух членов в сумме (48), учитывающих корреляции диполей внутри цепочечных ассоциатов, получены ранее в работе

[8]. Для вычисления в (48) последнего слагаемого, отражающего корреляции диполей внутри лучей звездообразных комплексов, как и ранее, рассмотрим луч с номером d_j и выделим относящиеся к нему члены в отдельную сумму:

$$\begin{aligned}
& \sum_{n_j=2}^{\infty} \sum_{l_j=1}^q K_{ab, jd_j} K_{bb, d_j, l_j} \prod_{m=1}^{n_j-2} K'_{bb, d_j, l_{jm}, m+1} c_b^{n_j} \times \\
& \times \sum_{p=d_1, \dots, d_i} \sum_{1 \leq t < u \leq n_p} \tilde{\mu}_{b, pt} \left(\left\langle \prod_{j=t}^{u-1} \mathbf{T}_{bb, pj} \right\rangle \right) \mu_{b, pu}.
\end{aligned} \quad (53)$$

Выражение (53) после преобразований, использующих методы, развитые в [8–10], примет вид:

$$\begin{aligned}
& K_{ab, jd_j} \tilde{\mu}_b \mathbf{W}_{u, d_j} \mu_b + K_{ab, jd_j} \tilde{\mu}_b \Omega_{d_j} \times \\
& \times \sum_{p \neq d_j} \sum_{1 \leq t < u \leq n_p} \left(\left\langle \prod_{j=t}^{u-1} \mathbf{T}_{bb, pj} \right\rangle \right) \mu_b,
\end{aligned} \quad (54)$$

где $\mathbf{W}_{u, j}$ – матрица размерности 3×3 вида

$$\begin{aligned}
\mathbf{W}_{u, j} &= [\tilde{\mathbf{K}}_{bb, j, 1} (\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b \mathbf{K}_{bb, j})^{-1} \otimes \mathbf{E}_3] \times \\
& \times \|\mathbf{T}_{j, r}\| [\mathbf{E}_{3q_{bb}} - c_b (\mathbf{K}_{bb, j} \otimes \mathbf{E}_3)] \|\mathbf{T}_{j, r}\|^{-1} \times \\
& \times [(\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b \mathbf{K}_{bb, j})^{-1} \mathbf{J}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3],
\end{aligned} \quad (55)$$

а $\|\mathbf{T}_{j, r}\| = \bigoplus_{r=1}^{q_{bb}} \langle \mathbf{T}_{bb, jr} \rangle$ – блочно-диагональная матрица размерности $3q_{bb} \times 3q_{bb}$ и $\Omega_j = c_b^2 \tilde{\mathbf{K}}_{bb, j, 1} (\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b \mathbf{K}_{bb, j})^{-1} \mathbf{J}_{q_{bb}} = \Lambda_j - c_b$.

Тогда рассматриваемая часть выражения (48), отвечающая звездообразным агрегатам, преобразуется к виду

$$\begin{aligned}
& \tilde{\mu}_b \sum_{i=1}^k \sum_{(d_1, \dots, d_i)} \prod_{j=1}^i K_{ab, jd_j} \times \\
& \times \sum_{\alpha=1}^i \Omega_{d_1} \Omega_{d_2} \dots \Omega_{d_{\alpha-1}} \mathbf{W}_{u, d_{\alpha}} \Omega_{d_{\alpha+1}} \dots \Omega_{d_i} \mu_b.
\end{aligned} \quad (56)$$

Для дальнейших преобразований выделим в (56) сумму всех слагаемых, отвечающих, например, двулучевым звездам ($i=2$):

$$\begin{aligned}
& K_{ab, 11} K_{ab, 22} (\mathbf{W}_{u, 1} \Omega_2 + \Omega_1 \mathbf{W}_{u, 2}) + \\
& + K_{ab, 11} K_{ab, 23} (\mathbf{W}_{u, 1} \Omega_3 + \Omega_1 \mathbf{W}_{u, 3}) + \dots + \\
& + K_{ab, 11} K_{ab, 2k} (\mathbf{W}_{u, 1} \Omega_k + \Omega_1 \mathbf{W}_{u, k}) + \\
& + K_{ab, 12} K_{ab, 23} (\mathbf{W}_{u, 2} \Omega_3 + \Omega_2 \mathbf{W}_{u, 3}) + \dots + \\
& + K_{ab, 12} K_{ab, 2k} (\mathbf{W}_{u, 2} \Omega_k + \Omega_2 \mathbf{W}_{u, k}) + \dots + \\
& + K_{ab, 1, k-1} K_{ab, 2k} (\mathbf{W}_{u, k-1} \Omega_k + \Omega_{k-1} \mathbf{W}_{u, k}).
\end{aligned} \quad (57)$$

После перегруппировки членов в формуле (57) получим:

$$\begin{aligned} & K_{ab,11} \mathbf{W}_{u,1} (K_{ab,22} \Omega_2 + K_{ab,23} \Omega_3 + \dots + K_{ab,2k} \Omega_k) + \\ & + K_{ab,12} \mathbf{W}_{u,2} (K_{ab,23} \Omega_3 + \dots + K_{ab,2k} \Omega_k) + \dots + \\ & + K_{ab,1,k-1} \mathbf{W}_{u,k-1} (K_{ab,2k} \Omega_k) + K_{ab,11} \Omega_1 \times \\ & \times (K_{ab,22} \mathbf{W}_{u,2} + K_{ab,23} \mathbf{W}_{u,3} + \dots + K_{ab,2k} \mathbf{W}_{u,k}) + \\ & + K_{ab,12} \Omega_2 (K_{ab,23} \mathbf{W}_{u,3} + \dots + K_{ab,2k} \mathbf{W}_{u,k}) + \dots + \end{aligned} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} & + K_{ab,1,k-1} \Omega_{k-1} (K_{ab,2k} \mathbf{W}_{u,k}) = \\ & = (\tilde{\mathbf{K}}_{ab,1} \otimes \mathbf{E}_3) [\|\mathbf{W}_{u,i}\| (\mathbf{A}_2 \Omega \otimes \mathbf{E}_3) + \\ & + (\Omega \mathbf{A}_2 \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{W}_{u,i}\|] (\mathbf{J}_k \otimes \mathbf{E}_3), \end{aligned}$$

в котором $\Omega = \text{diag}\{\Omega_i\} = \Lambda - c_b \mathbf{E}_k$ — диагональная матрица размерности $k \times k$.

Проводя аналогичные рассуждения для произвольного значения числа лучей $i = 1, 2, \dots, k$ в агрегате и используя те же методы, что и при выводе соотношения (32), получим:

$$\begin{aligned} & (\tilde{\mathbf{K}}_{ab,1} \otimes \mathbf{E}_3) \left(\|\mathbf{W}_{u,i}\| + \|\mathbf{W}_{u,i}\| (\mathbf{A}_2 \Omega \otimes \mathbf{E}_3) + (\Omega \mathbf{A}_2 \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{W}_{u,i}\| + \|\mathbf{W}_{u,i}\| (\mathbf{A}_2 \Omega \otimes \mathbf{E}_3) (\mathbf{A}_3 \Omega \otimes \mathbf{E}_3) + \right. \\ & \left. + (\Omega \mathbf{A}_2 \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{W}_{u,i}\| (\mathbf{A}_3 \Omega \otimes \mathbf{E}_3) + (\Omega \mathbf{A}_2 \otimes \mathbf{E}_3) (\Omega \mathbf{A}_3 \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{W}_{u,i}\| + \dots \right) \times \\ & \times (\mathbf{J}_k \otimes \mathbf{E}_3) = \{((\tilde{\mathbf{e}}_1 \otimes \tilde{\mathbf{K}}_{ab,1}) [\mathbf{E}_k^2 - (\mathbf{E}_k \otimes \Omega) \mathbf{K}_{ab}^\Delta]^{-1}) \otimes \mathbf{E}_3\} \times \\ & \times (\|\mathbf{W}_{u,i}\| \otimes \mathbf{E}_k) \{[(\mathbf{E}_k^2 - \mathbf{K}_{ab}^\Delta (\mathbf{E}_k \otimes \Omega))^{-1} \mathbf{J}_k^2] \otimes \mathbf{E}_3\}, \end{aligned} \quad (59)$$

где $\|\mathbf{W}_{u,i}\| = \bigoplus_{i=1}^k \mathbf{W}_{u,i}$ — блочно-диагональная матрица размерности $3k \times 3k$, а остальные обозначения определены выше (23)–(55).

В итоге для величины $g_{B,11}^{\text{dip}}$ (48), определяющей вклад в дипольный фактор корреляции g_B^{dip} (44), обусловленный корреляциями диполей молекул В в одной цепи или в одном луче, получаем:

$$\begin{aligned} g_{B,11}^{\text{dip}} &= 1 + \frac{2c_b^2}{\mu_b^2 c_B} \tilde{\mu}_b \mathbf{W}_u \mu_b + \frac{2c_a c_b^2}{\mu_b^2 c_B} \tilde{\mu}_b \times \\ & \times [((\tilde{\mathbf{e}}_1 \otimes \tilde{\mathbf{K}}_{ab,1}) [\mathbf{E}_k^2 - (\mathbf{E}_k \otimes \Omega) \mathbf{K}_{ab}^\Delta]^{-1}) \otimes \mathbf{E}_3] \times \\ & \times (\|\mathbf{W}_{u,i}\| \otimes \mathbf{E}_k) \times \\ & \times [(\mathbf{E}_k^2 - \mathbf{K}_{ab}^\Delta (\mathbf{E}_k \otimes \Omega))^{-1} \mathbf{J}_k^2] \otimes \mathbf{E}_3] \mu_b, \end{aligned} \quad (60)$$

где выражение для матрицы $\mathbf{W}_u$ порядка 3×3 , характеризующей корреляции диполей внутри цепочных ассоциатов, получено ранее в работе [8]:

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_u &= [\tilde{\mathbf{K}}_{bb,1} (\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b \mathbf{K}_{bb})^{-1} \otimes \mathbf{E}_3] \|\mathbf{T}_r\| \times \\ & \times [\mathbf{E}_{3q_{bb}} - c_b (\mathbf{K}_{bb} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_r\|]^{-1} \times \\ & \times [(\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b \mathbf{K}_{bb})^{-1} \mathbf{J}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3]. \end{aligned}$$

Для вычисления слагаемого $g_{B,12}^{\text{dip}}$ (49), следуя изложенному алгоритму, выделим два произвольных луча и проведем суммирование по всем переменным, к ним относящимся. Получим выражение следующего вида:

$$\begin{aligned} & \tilde{\mu}_b \sum_{i=2(d_1, \dots, d_i)}^k \sum_{j=1}^i \prod_{\alpha=2\beta+1}^i K_{ab,jd_i} \sum_{\alpha=2\beta+1}^{i-1} \prod_{\alpha=2\beta+1}^{i-1} \Omega_{d_1} \Omega_{d_2} \dots \Omega_{d_{\beta-1}} \times \\ & \times \tilde{\mathbf{V}}_{u,d_{\beta+1}} \Omega_{d_{\beta+1}} \dots \mathbf{V}_{u,d_\alpha} \dots \Omega_{d_i} \mu_b, \end{aligned} \quad (61)$$

в котором матрица $\mathbf{V}_{u,j}$ размерности 3×3 выражается через введенные выше величины соотношением:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{u,j} &= \langle \mathbf{T}_{ab,j} \rangle [1 + c_b \tilde{\mathbf{K}}_{bb,j,1} (\mathbf{E}_{q_{bb}} - c_b \mathbf{K}_{bb,j})^{-1} \mathbf{J}_{q_{bb}}] + \\ & + \langle \mathbf{T}_{ab,j} \rangle [c_b (\tilde{\mathbf{K}}_{bb,j,1} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb,jr}\| \times \\ & \times (\mathbf{E}_{3q_{bb}} - c_b (\mathbf{K} \otimes \mathbf{E}_3) \|\mathbf{T}_{bb,jr}\|)^{-1} \times \\ & \times (\mathbf{E}_{3q_{bb}} - c_b (\mathbf{K} \otimes \mathbf{E}_3))^{-1}] (\mathbf{J}_{q_{bb}} \otimes \mathbf{E}_3). \end{aligned} \quad (62)$$

После суммирования в выражении (61) по оставшимся индексам для величины $g_{B,12}^{\text{dip}}$ (49), определяющей корреляции диполей молекул В, входящими в различные лучи одного комплекса, получим в итоге:

$$\begin{aligned} g_{B,12}^{\text{dip}} &= \frac{2c_a c_b^2}{\mu_b^2 c_B} \tilde{\mu}_b \times \\ & \times [((\tilde{\mathbf{e}}_1 \otimes \tilde{\mathbf{K}}_{ab,1}) (\mathbf{E}_k^2 - (\mathbf{E}_k \otimes \Omega) \mathbf{K}_{ab}^\Delta)^{-1}) \otimes \mathbf{E}_3] \times \\ & \times (\mathbf{E}_k \otimes \|\tilde{\mathbf{V}}_{u,i}\|) [\mathbf{K}_{ab}^\Delta (\mathbf{E}_k^2 - (\mathbf{E}_k \otimes \Omega) \mathbf{K}_{ab}^\Delta)^{-1} \otimes \mathbf{E}_3] \times \\ & \times (\mathbf{E}_k \otimes \|\mathbf{V}_{u,i}\|) [(\mathbf{E}_k^2 - \mathbf{K}_{ab}^\Delta (\mathbf{E}_k \otimes \Omega))^{-1} \mathbf{J}_k^2] \otimes \mathbf{E}_3] \mu_b, \end{aligned} \quad (63)$$

где $\|\mathbf{V}_{u,i}\| = \bigoplus_{i=1}^k \mathbf{V}_{u,i}$ — блочно-диагональная матрица размерности $3k \times 3k$.

Для вклада, отражающего корреляции диполей молекул В и А в комплексах, $g_{B,10}^{\text{dip}}$ (50), путем аналогичных преобразований получим:

$$g_{B,10}^{\text{dip}} = \frac{c_a c_b}{\mu_b^2 c_B} \tilde{\mu}_a \times \\ \times [((\tilde{\mathbf{e}}_1 \otimes \tilde{\mathbf{K}}_{ab,1})(\mathbf{E}_{k^2} - (\mathbf{E}_k \otimes \boldsymbol{\Omega})\mathbf{K}_{ab}^{\Delta})^{-1}) \otimes \mathbf{E}_3] \times (64) \\ \times (\mathbf{E}_k \otimes \|\mathbf{V}_{u,i}\|) \times \\ \times [((\mathbf{E}_{k^2} - \mathbf{K}_{ab}^{\Delta}(\mathbf{E}_k \otimes \boldsymbol{\Omega}))^{-1} \mathbf{J}_{k^2}) \otimes \mathbf{E}_3] \mu_b.$$

Сумма слагаемых $g_{B,11}^{\text{dip}}$ (60), $g_{B,12}^{\text{dip}}$ (63) и $g_{B,10}^{\text{dip}}$ (64) определяет фактор корреляции диполей молекул компонента В – g_B^{dip} (44).

Для дипольного фактора корреляции компонента А (g_A^{dip}) путем аналогичных преобразований получаем выражение:

$$g_A^{\text{dip}} = 1 + \frac{c_a c_b}{\mu_a^2 c_A} \times \\ \times \tilde{\mu}_a [((\tilde{\mathbf{e}}_1 \otimes \tilde{\mathbf{K}}_{ab,1})(\mathbf{E}_{k^2} - (\mathbf{E}_k \otimes \boldsymbol{\Omega})\mathbf{K}_{ab}^{\Delta})^{-1}) \otimes \mathbf{E}_3] \times \\ \times (\mathbf{E}_k \otimes \|\mathbf{V}_{u,i}\|) \times (65) \\ \times [((\mathbf{E}_{k^2} - \mathbf{K}_{ab}^{\Delta}(\mathbf{E}_k \otimes \boldsymbol{\Omega}))^{-1} \mathbf{J}_{k^2}) \otimes \mathbf{E}_3] \mu_a.$$

Таким образом, полученные аналитические выражения связывают дипольные факторы корреляции молекул раствора g_B^{dip} , g_A^{dip} и, в конечном итоге, диэлектрическую проницаемость раствора ϵ_s со структурными и термодинамическими характеристиками процессов цепочечной и звездообразной агрегации в жидких бинарных растворах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-01105) и Программы Миннауки и образования РФ “Развитие научного потенциала высшей школы” (код проекта № 2.1.1/3305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дуров В.А. // Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 170.
- Durov V.A. // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103–104. № 1. P. 41.
- Durov V.A. // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. № 1. P. 1.
- Durov V.A. Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories, and Simulations. Eds. by J. Samios, V.A. Durov. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics, and Chemistry. Kluwer: Dordrecht, 2004. V. 133. P. 17.
- Durov V.A. // J. Mol. Liquids. 2004. V. 113. № 1–3. P. 81.
- Durov V.A. // Ibid. 2005. V. 118. № 1–3. P. 101.
- Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36.
- Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2833.
- Дуров В.А. // Там же. 1981. Т. 55. № 4. С. 882.
- Дуров В.А. // Там же. 1982. Т. 56. № 8. С. 1950.
- Дуров В.А. // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1587.
- Дуров В.А. // Там же. 1989. Т. 63. № 8. С. 2033.
- Дуров В.А. // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1766.
- Durov V. A., Shilov I.Yu. // J. Mol. Liq. 2001. V. 92. № 3. P. 165.
- Дуров В.А., Артемов М.Н., Шилов И.Ю. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2193.
- Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 2007. Т. 81. № 2. С. 249.
- Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 2008. Т. 82. № 1. С. 93.
- Дуров В.А. // Там же. 2005. Т. 79. № 9. С. 1618.
- Durov V.A., Tereshin O.G. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 16. P. 8441.
- Durov V. A., Shilov I.Yu. // J. Mol. Liq. 2007. V. 136. P. 300.
- Durov V.A., Shilov I.Yu., Tereshin O.G. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 27. P. 8076.
- Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
- Rubinstein M. and Colby R.H. Polymer Physics. Oxford: Oxford University Press, 2003. 454 p.
- Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000. 189 с.
- Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
- Фрёлих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
- Фольмер М. Зарождение новой фазы. М.: Мир, 1986. 206 с.
- Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 425.
- Ланкастер П. Теория матриц. М.: Наука, 1973. 282 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.7

АДСОРБЦИЯ БИОГЕННЫХ АМИНОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2009 г. И. Г. Сидоренко, О. В. Маркитан, Н. Н. Власова, Г. М. Загоровский, В. В. Лобанов

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев

E-mail: isc-sec@i12.com

Поступила в редакцию 04.04.2008 г.

Изучена адсорбция фенилэтиламина, триптамина и тирамина на углеродных нанотрубках из водных растворов (рН 7.4) в зависимости от времени и концентрации сорбата. Сделано предположение, что их взаимодействие с электродом определяется электростатическим притяжением между протонированными аминогруппами биогенных аминов и кислородсодержащими функциональными группами поверхности углерода. Установлено, что увеличение адсорбции биоаминов обусловлено взаимодействием π -систем их ароматических колец с гексагонами углеродной поверхности. Сделан вывод, что адсорбция биогенных аминов на углеродных нанотрубках – необходимое условие для их возможного электроокисления и аналитического определения электрохимическими методами с использованием углеродных электродов.

Под действием микроорганизмов в растительных, микробных и животных клетках образуются основные азотсодержащие соединения – биогенные амины. Это биологически важные соединения, поскольку образование многих из них предшествует синтезу алкалоидов и гормонов, нейромедиаторов, компонентов фосфолипидов и витаминов, инициаторов многочисленных ферментативных реакций [1]. Гистамин, триптамин, фенилэтиламин и тирамин – часто обнаруживаемые в пище и наиболее активные биогенные амины, которые проявляют существенное физиологическое воздействие на людей, в основном, на их центральную нервную или сосудистую системы. В большинстве случаев пищевые отравления вызываются гистамином, в то время как тирамин и фенилэтиламин могут инициировать гипертензивные кризы. Способность биогенных аминов к взаимодействию с нитритами с образованием нитрозоаминов делает их потенциальными канцерогенами.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке методов определения содержания биогенных аминов в пище и кормах. Они обнаружены в сыре, рыбных и мясных продуктах, яйцах, грибах, в пищевых продуктах, приготовленных ферментированием, в некоторых фруктах и овощах. Факторы, влияющие на образование этих веществ, включают доступность свободных аминокислот, присутствие микроорганизмов, которые могут декарбоксилировать упомянутые аминокислоты, благоприятные условия для роста этих микроорганизмов и производства ферментов. Хотя обычно биогенные амины образуются при порче и разложении продуктов питания, повышенные концентрации аминов могут образо-

вываться еще до того, как пища станет испорченной или органолептически непригодной [2].

Учитывая вышесказанное, возникает вопрос о необходимости разработки аналитических методов для обнаружения биогенных аминов и контроля их содержания в продуктах питания. В настоящее время применяются хроматографические методы, требующие использования дорогостоящего оборудования, недоступного для большинства исследовательских лабораторий, и значительных затрат времени. Вследствие этого, разработка точного, экономичного и быстрого метода анализа чрезвычайно актуальна, особенно для контроля качества продуктов при перевозках. Одним из наиболее перспективных подходов к решению данной проблемы является применение электрохимических методов анализа, поскольку амины представляют собой электроактивные соединения.

Особый интерес вызывают методы, в которых применяются электроды, модифицированные веществами, способными к избирательной адсорбции определяемого соединения или иона. Использование при изготовлении электродов углеродных нанотрубок [3], открытых в 1991 г. [4], позволяет существенно повысить чувствительность электрохимических методов анализа. Модифицирование поверхности рабочего электрода из стеклогуглерода углеродными нанотрубками позволило определить методом циклической вольтамперометрии содержание допамина в воде в присутствии аскорбиновой кислоты [5, 6], чего не удавалось достичь при применении других электродов.

Для протекания электрохимической реакции необходимо наличие адсорбционного взаимодействия между электроактивными частицами и

электродом. Поэтому при определении возможности использования материала для изготовления рабочего электрода электрохимического сенсора необходимы знания его адсорбционных характеристик. В данной работе исследована адсорбция некоторых биогенных аминов углеродными нанотрубками из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеродный нановолокнистый материал синтезирован конденсацией продуктов пиролиза бензола над катализатором, полученным при электроосаждении никеля на поверхность частиц терморасширенного графита из разбавленных водных растворов по методике, описанной ранее [7, 8]. 200 мг порошка катализатора в лодочке из нержавеющей стали помещали в трубчатый кварцевый реактор, который нагревали в горизонтальной электропечи до температуры 700°C. Поток аргона со скоростью 100 мл/мин пропускали через сосуд с бензолом и через реактор в течение 50 ч. При таком режиме синтеза конечный продукт содержал 20 мас. % катализатора и 80 мас. % многостенных углеродных нанотрубок [9].

Катализатор из конечного продукта удаляли его обработкой 50 мас. % азотной кислотой при температуре ~20°C в течение 48 ч. После тщательной промывки дистиллированной водой продукт отфильтровывали и сушили 5 ч при 150°C. Спектры дифракции рентгеновских лучей регистрировали методом порошкограмм на аппарате ДРОН-3М при использовании монохроматического излучения CuK_α . Морфологию образцов углеродных материалов исследовали на электронном микроскопе Super Prober 733 JEOL при ускоряющем напряжении 40 кВ.

В работе использованы фенилэтиламин гидрохлорид, триптамин гидрохлорид, тирамин гидрохлорид ("ч.д.а.", Fluka, Швейцария). Для приготовления фосфатных буферных растворов использовали стандарт-титры (РИАП, Украина).

Адсорбция биоаминов изучена методом равновесной адсорбции при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Растворы исследуемых аминов приготовлены на фосфатном буферном растворе (рН 7.4). Для изучения кинетики их адсорбции и установления времени достижения адсорбционного равновесия навеску сорбента (0.05 г) заливали 10 мл раствора каждого амина с концентрацией 2 мМ. Через определенные промежутки времени на протяжении 3 суток отбирали пробы растворов и спектрофотометрически (спектрофотометр Спекорд М-40, Германия) по характеристическим длинам волн каждого амина определяли их равновесную концентрацию. В [10] установлено, что для исследуемых аминов положение полос поглощения и их интенсивность практически не зависят от рН и

составляют: для триптамина $\lambda_{\text{max}} = 279$ нм, молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 5660$; для тирамина $\lambda_{\text{max}} = 275$ нм, $\epsilon = 1560$; для фенилэтиламина $\lambda_{\text{max}} = 257$ нм, $\epsilon = 140$.

Для изучения зависимости адсорбции аминов от исходной концентрации приготовлены серии водных растворов исследуемых аминов с переменными концентрациями (0.5–2 мМ для тирамина и триптамина и 1–3.8 мМ для фенилэтиламина). Аликвоту (10 мл) каждого раствора смешивали с 0.05 г углеродного материала и перемешивали магнитной мешалкой. Через сутки (предварительно установлено, что этого времени достаточно для достижения равновесия адсорбции) отбирали пробы растворов и спектрофотометрически определяли концентрацию вещества. Величины адсорбции вычисляли по разнице исходной и равновесной концентраций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большие перспективы для разработки новых высокочувствительных и селективных сенсоров открывает использование нанотубулярных форм углеродных материалов, таких как нанотрубки и нановолокна. Мощный толчок к использованию этих материалов в сенсорах дала разработка метода получения углеродных нановолокнистых материалов путем конденсации продуктов каталитического пиролиза углеводородов [11]. Форма и морфология нановолокон зависит от катализатора и режима проведения процесса пиролиза. Наиболее упорядоченную структуру имеет нановолокнистый углерод, полученный на никелевом катализаторе. Для углерода, образующегося на других катализаторах, характерны повышенные межплоскостные расстояния, что типично для неграфитизирующихся углеродных материалов с малыми размерами кристаллитов. Существенный недостаток каталитического пиролиза углеводородов заключается в образовании значительных количеств аморфного углерода, тогда как сорбционные характеристики полученных материалов определяются степенью графитизации их структуры [12].

При синтезе углеродных нановолокнистых материалов методом каталитического пиролиза углеводородов, в зависимости от катализатора, состава реакционной смеси и режима проведения процесса могут быть получены нити, у которых графеновые плоскости расположены под углом, перпендикулярно или параллельно (нанотрубки) к оси волокна. О характере расположения этих плоскостей в нановолокнах можно судить по виду дифрактограмм рентгеновских лучей, которые существенно различаются для углеродных нановолокнистых материалов с разным строением нитей, как по виду, так и по положению дифракционных максимумов [13].

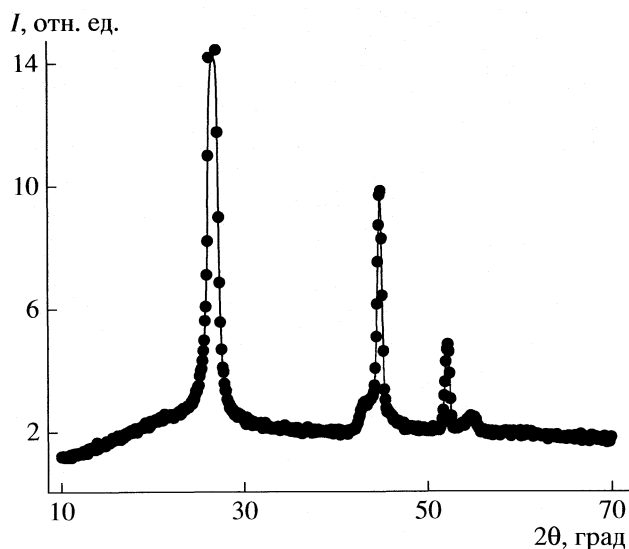


Рис. 1. Дифрактограмма порошка нановолокнистого углеродного материала; I – интенсивность.

Из сравнения дифрактограмм углеродных нановолокон, графита, высокоориентированного пиролитического графита [14] с дифрактограммами синтезированного углеродного материала (рис. 1) следует, что он представляет собой хорошо структурированный графит с примесями высокоориентированного пиролитического графита.

Как показали результаты, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии [15], на начальных этапах конденсации продуктов пиролиза образуются тонкостенные углеродные нанотрубки различного диаметра (от 3 до 20 нм). При увеличении длительности синтеза толщина их стенок возрастает, что приводит к искривлению нанотрубок и превращению их в волокна. Исходя из спектра дифракции рентгеновских лучей и данных электронной микроскопии можно утверждать, что полученный углеродный материал состоит из смеси многослойных нанотрубок и нановолокон с расстоянием между графеновыми плоскостями 0.34 нм.

Способность твердых тел к селективной адсорбции определяется наличием на их поверхности функционального покрова. Для углеродных материалов такой покров состоит из различных кислородсодержащих групп, соотношение между которыми зависит от способа и режима окисления и природы исходного углеродного материала [16]. Известно, что обработка углеродных нанотрубок азотной кислотой для удаления частиц металла-катализатора приводит также к образованию кислородсодержащих групп, в основном карбоксильных [17]. Поскольку боковые стенки нанотрубок очень сходны с базисными плоскостями графита и для них характерен замедленный перенос электрона, а открытые концы подобны

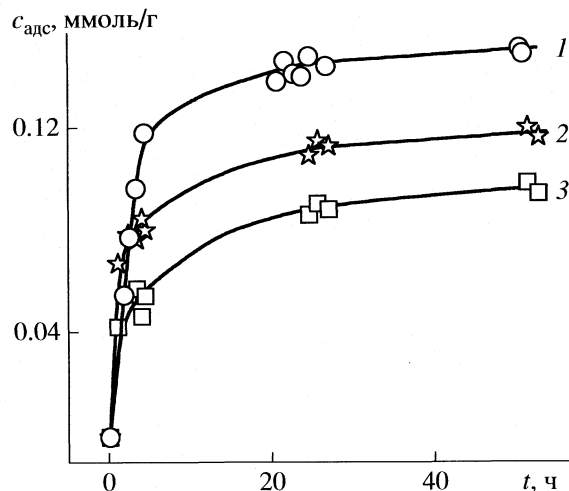


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции аминов на углеродных нанотрубках: триптамин (1), тирамин (2), фенилэтиламин (3).

краям графитовых плоскостей, образование кислородсодержащих групп происходит на концах нанотрубок. Кислородсодержащие группы способны к образованию прочных комплексов с аминогруппами посредством водородных связей и электростатического взаимодействия.

На рис. 2 представлены зависимости количества адсорбированного вещества от времени. Адсорбционное взаимодействие начинается сразу после внесения углеродных нанотрубок в раствор, и равновесие достигается через 24 ч. Изотермы адсорбции исследуемых аминов представлены на рис. 3. Кривые имеют лэнгмюровский характер, хорошо линеаризуются в лэнгмюровских координатах, что свидетельствует о сорбции аминов на внешней поверхности сорбента с образованием монослоя.

По уравнениям линейных форм изотерм рассчитаны максимальные значения адсорбции ($A_{\max}$) и константы равновесия ($K_{\text{равн}}$), значения которых приведены в таблице.

В отличие от активированных углей, графит имеет высокоупорядоченную структуру и обладает делокализованными π -электронами на базисных плоскостях, что придает материалу слабый основной характер. Гидрофобная поверхность графита в сочетании с функциональными группами, образо-

Параметры адсорбции биогенных аминов из водных растворов на углеродных нанотрубках

Биогенный амин	$\lg K_{\text{равн}}$	$A_{\max}$, мкмоль/г
Триптамин	4.22	189
Тирамин	3.92	184
Фенилэтиламин	3.38	228

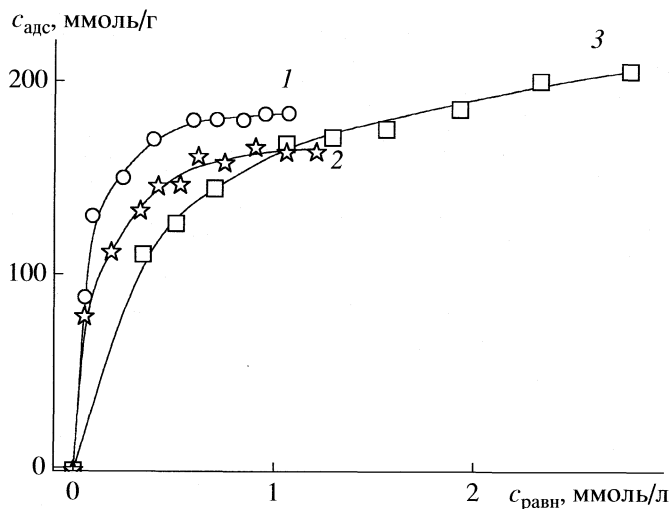


Рис. 3. Изотермы адсорбции триптамина (1), тирамина (2), фенилэтиламина (3) на углеродных нанотрубках из водных растворов при pH 7.4.

ванными при химической обработке, дает ей возможность адсорбировать преимущественно органические молекулы из водных растворов. К сожалению, графит имеет относительно низкую удельную поверхность ($\sim 0.5 \text{ м}^2/\text{г}$), что ограничивает его использование в качестве селективного сорбента. Объединить преимущества активированного угля (большая поверхность) и графита (селективность) позволяют углеродные нановолокнистые материалы (нанотрубки и нановолокна). Эти материалы имеют структуру графита, чем обусловлены их физико-химические свойства.

Кроме того, на углеродных материалах за счет структурного подобия бензольных колец и гексагонов углеродной поверхности хорошо адсорбируются ароматические соединения [18]. Прочность связи электрод – адсорбированное вещество зависит от числа сопряженных ароматических колец в адсорбирующейся молекуле. С образованием таких π -комплексов между бензольными кольцами молекул биогенных аминов и боковыми стенками углеродных нанотрубок связан характерный вид изотерм адсорбции с крутым подъемом начального участка.

Таким образом, можно предположить, что биогенные амины адсорбируются на поверхности нанотрубок за счет электростатического взаимодействия между NH_3^+ -группами и кислородсодержащими функциональными группами углерода, которые при pH 7.4 отрицательно заряжены

вследствие электролитической диссоциации. Дополнительным фактором, увеличивающим адсорбцию, является взаимодействие между π -системами ароматических колец биоаминов и гексагонов углеродной поверхности.

Адсорбция биогенных аминов на углеродных нанотрубках – необходимое условие для их возможного электроокисления и аналитического определения электрохимическими методами с использованием углеродных электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C Ali R. // Food Res. International. 1996. V. 29. № 7. P. 675.
2. Silla M.H. // International J. Food Microbiol. 1996. V. 29. P. 213.
3. Zhao Q., Gan Z., Zhuang Q. // Electroanalysis. 2002. V. 14. P. 1609.
4. Ijima S. // Nature. 1991. V. 354 P. 56.
5. Meining Zhang, Kuanping Gong, Hongwu Zhang, Lanqun Mao // Biosensors and Bioelectronics. 2005. V. 20. P. 1270.
6. Kuan-Hong Xue, Fei-Fei Tao, Wen Xu et al. // J. Electroanal. Chem. 2005. V. 578. P. 323.
7. Загоровский Г.М., Приходько Г.П., Огненко В.М., Сидоренко И.Г. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 3. С. 476.
8. Огненко В.М., Сидоренко И.Г., Приходько Г.П., Загоровский Г.М. // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68, № 9. С. 36.
9. Загоровский Г.М., Сидоренко И.Г., Чуйко А.А. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2004. Т. 1. Вип. 1. С. 165.
10. Власова Н.Н., Маркитан О.В., Стукалина Н.Г. // Коллоидн. журн. 2006. Т. 68, № 3. С. 421.
11. Downs W.B., Baker R.T.K. // Carbon. 1991. V. 29. № 8. P. 1173.
12. Французов В.К., Пешнев Б.В. // Мат. 15 междунар. научно-техн. конф. “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии”, Уфа, 7–10 окт. 2002. Т. 1. С. 150.
13. Park C., Engel E.S., Growe A. // Langmuir. 2000. V. 16, N 21. P. 8050.
14. Endo M., Kim Y.A., Takeda T. et al. // Carbon. 2001. V. 39. № 12. P. 2003.
15. Сидоренко И.Г., Загоровский Г.М., Лобанов В.В. // Укр. хим. журн. 2007. Т. 73. № 1. С. 32.
16. Boehm H.P. // Carbon. 1994. V. 32. № 5. P. 759.
17. Chen Jian, Hamon M.A., Hui Hu et al. // Science. 1998. V. 282. № 5386. P. 95.
18. Endo M., Takeuchi K., Kobori K. et al. // Carbon. 1995. V. 33. № 7. P. 873.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544:66.081:678.476.47

СОРБЦИЯ КВЕРЦЕТИНА ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ

© 2009 г. Н. А. Удалова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, И. А. Шармар

Воронежский государственный университет

E-mail: sergk@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.08.2007 г.

Изучена сорбция кверцетина на анионитах различной пористости в ОН- и Cl-форме в статических условиях. Рассчитаны равновесные (величины коэффициента распределения K_p) и кинетические (эффективные коэффициенты диффузии $D_{эфф}$) параметры сорбции кверцетина на анионитах АВ-17-2П, АВ-17-6М в Cl⁻ и ОН⁻-формах. Изучен механизм взаимодействия кверцетина с указанными анионообменниками методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Флавоноидные соединения представляют собой распространенную группу природных фенольных веществ, из которых вырабатываются эффективные, практически нетоксичные препараты с широким спектром фармакологического действия [1]. Актуально стоит вопрос о создании экономичных методов контроля, их переработки и анализа выделенных компонентов на стадиях производства лекарственных препаратов в готовом продукте. В настоящее время решение этой задачи возможно лишь с помощью современных физико-химических и физических методов, что в свою очередь требует систематического исследования фундаментальных молекулярных характеристик флавоноидов.

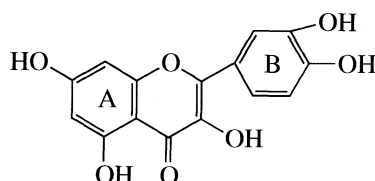
Многие годы основными методами выделения, очистки и концентрирования веществ являлись жидкостная экстракция, тонкослойная хроматография [2]. Подготовка образцов с помощью указанных методов – это длительный и многоступенчатый процесс. В последнее время получил распространение метод, основанный на выделении интересующих компонентов путем сорбции на твердых носителях [3]. В настоящее время изучена сорбция флавоноидов на силикагелях, оксиде алюминия и ряде других неорганических адсорбентов. Однако последние обладают каталитическим действием и способны снижать антиоксидантную активность флавоноидов [4].

Для разделения физиологически активных веществ могут использоваться ионообменные материалы [5–8]. Комбинация ионообменных свойств со способностью веществ к межфазному распределению, возможность участия молекул в образовании связей различной природы дает основание использовать ионообменные материалы как эффективные среды для разделения и выделения физиологически активных веществ из водно-этанольных экстрактов лекарственных растений.

Природа подобных взаимодействий в системе “ионообменник–растворитель–флавоноид” не изучена. Цель настоящей работы – изучение сорбции кверцетина анионитами АВ-17 различной пористости из водно-этанольных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемых веществ использовали кверцетин (Merck), $C_{15}H_{10}O_7$, 7,5,3,3',4'-пента-оксифлавоон (IUPAC), молекулярная масса $M = 302.24$ г/моль



В работе использовали высокоосновные анионообменники АВ-17-2П – 2% дивинилбензола (ДВБ); АВ-17-6М – 6% ДВБ в Cl⁻ и ОН⁻-формах [7].

Сорбцию кверцетина изучали из водно-этанольных растворов (объемная доля этанола – 70%) с концентрациями 1.0×10^{-3} – 1.00×10^{-2} моль/л. Зависимость количества сорбированного кверцетина во времени изучали методом ограниченного объема [6, 7]. Основные условия проведения опытов: объем раствора много больше объема смолы ($V_{р-ра} \gg V_{смолы}$) и хорошо перемешиваемый раствор. Сорбцию кверцетина из водно-этанольных рабочих растворов изучали в статических условиях на предварительно кондиционированных и переведенных в соответствующую форму анионитах АВ-17-6М, АВ-17-2П. Для работы использовали фракцию зерен размером $d_{ср} = 0.375$ мм. Навеску анионитов АВ-17-2П, АВ-17-6М массой 0.5000 г приводили в контакт с 50.00 мл водно-этанольными растворами кверцетина. Количество

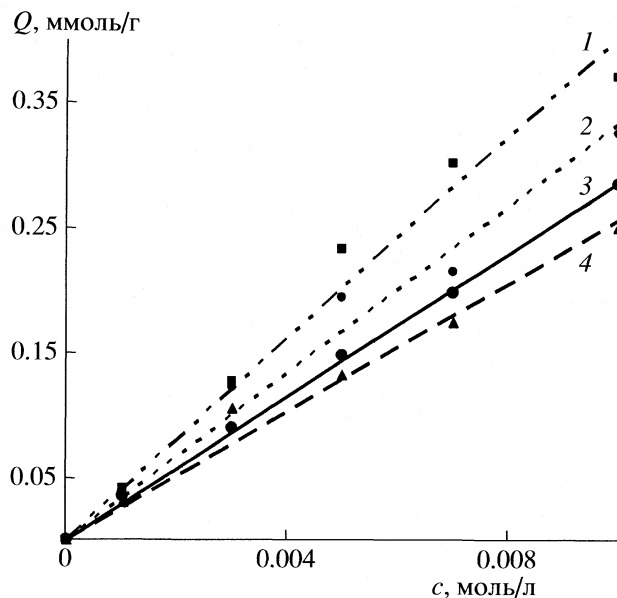


Рис. 1. Зависимости количества поглощенного кверцетина анионитами АВ-17-2П, ОН-форма (1), АВ-17-6М, ОН-форма (2), АВ-17-6М, Сl-форма (3), АВ-17-2П, Сl-форма (4) от концентрации исходного раствора в статических условиях.

сорбированного флавоноида в пересчете на 1 г абсолютно сухого ионита (Q , ммоль/г) рассчитывали по убыли концентрации кверцетина в растворе.

Спектрофотометрическое определение кверцетина проводили на спектрофотометре СФ-56 при длине волны 343 нм, с толщиной поглощающего слоя 1.00 см. Концентрацию флавоноида в контактирующем растворе определяли методом градуировочного графика.

Изучение механизма массопереноса веществ с учетом межмолекулярных взаимодействий в системе “ионит–растворитель–вещество” проводили методом ИК-спектроскопии и электронной микроскопии на спектрометре с фурье-преобразованием Bruker “Vertex-70” в области волновых чисел 4000–400 см^{-1} и сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6380 LV соответственно. Обработку ИК-спектров проводили в программе Grams 32/4. Спектры представляли в координатах A_v/A_{2924} от ν (см^{-1}), проводя нормировку на интенсивность полосы 2924 см^{-1} ($\nu(\text{CH})$). Электронные микрофотографии поверхности гранул используемых ионообменников снимали с кратностью увеличения 1:1000.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование ионообменных материалов часто представляется как ионообменное разделение. Однако в ряде случаев ионообменники, обладающие полярными функциональными группами способны поглощать вещества не только за счет

реакций ионного обмена, но и непременно за счет ион-дипольных, диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий. Изотермы сорбции для всех рассматриваемых ионитов представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, изотермы имеют линейный вид, что характерно для распределительных вариантов хроматографии, обуславливающих большее сродство одной из фаз по отношению к сорбируемым веществам. В данном случае для оценки необменного поглощения можно использовать константу распределения:

$$K_p = Q/c, \quad (1)$$

где Q – количество сорбированного вещества на 1 г ионообменника (ммоль/г), c – концентрация вещества в растворе (моль/л).

Равновесие в системе “сорбент–раствор” устанавливается в течение 24–48 часов в зависимости от ионообменника и в течение 6–7 последующих суток практически не изменяется. Прямолинейный вид изотермы сорбции позволил рассчитать для оценки селективности сорбции кверцетина – коэффициент распределения, который в водно-этанольных средах достигает $K_p = 40$ для анионита АВ-17-2П в ОН-форме и убывает в ряду АВ-17-2П(ОН) > АВ-17-6М(ОН) > АВ-17-6М(Сl) > АВ-17-2П(Сl), принимая значение $K_p = 24$ для АВ-17-2П в хлоридной форме. Можно говорить, что сорбция кверцетина, с одной стороны, больше на анионите в ОН-форме, а, с другой стороны, зависимость от ионной формы больше проявляется для пористого сорбента с 2% ДВБ. Увеличение же процентного содержания сшивающего агента приводит к нивелированию влияния ионной формы ионита.

При описании и моделировании ионообменного разделения и выделения веществ с использованием ионообменных материалов необходимо знание кинетических параметров сорбции флавоноидов. Кинетические кривые были получены методом ограниченного объема [8]. Анализ кривых показывает, что сорбция кверцетина на ОН-форме протекает с большей скоростью, чем на хлоридной форме. Для всех рассматриваемых анионитов уже к 200 мин поглощение кверцетина достигает 0.2 ммоль/г. В то время как на Сl-форме поглощение достигает 0.1 ммоль/г только через 400 мин с момента контакта ионообменников с растворами флавоноида (рис. 2). Поглощение кверцетина меняет свой характер в зависимости от типа ионообменника. На пористом анионите АВ-17-2П протекает с большей скоростью, особенно в начальные моменты времени (до 50 мин контакта). Это может быть связано с высокой проницаемостью ионита по отношению к объемным молекулам кверцетина. Изменение механизма массопереноса флавоноида на макропористом АВ-17-6М может обуславливать изменение вида кинетической

зависимости. Сорбция кверцетина значительно замедляется на конечных стадиях обмена.

Количественные параметры относительной скорости сорбции флавоноидов можно охарактеризовать в рамках теоретических основ кинетики ионного обмена. Однако в большинстве работ по сорбции органических молекул ионообменными материалами отмечается ограниченность применения теоретических положений, разработанных для обмена ионов малого размера [8–10]. Многие трудности вызываются очень медленной скоростью достижения ионообменного равновесия. Поглощение органических молекул сопровождается рядом дополнительных неионообменных взаимодействий.

Наиболее изученной является кинетика ионообменной сорбции минеральных ионов. Впервые количественно кинетику ионного обмена на сульфокатионитах рассматривали Бойд с соавторами [11] для обмена изотопов. Ими отмечено, что ионы способны перемещаться, подчиняясь законам диффузии [11]. Применение диффузионных законов для описания скорости ионообменных процессов приводит к необходимости следующих допущений: фаза ионообменника рассматривается как квази-гомогенный гель, отсутствует конвективный массоперенос, градиенты коэффициентов активности не рассматриваются, индивидуальные коэффициенты диффузии предполагаются постоянными, предполагается возникновение локального равновесия между ионообменником и раствором на участке поверхности, пренебрегают ассоциацией фиксированных ионов и противоионов, изменением набухания в процессе обмена. После этого появляется много работ, в которых делается попытка применить теорию Бойда–Адамсона–Майерса к более сложным системам обмена ионов и молекул. Однако использование подобного подхода для сорбции органических ионов и молекул не всегда позволяет получать адекватные результаты.

В случае внутридиффузионной кинетики наибольшее значение имеют эффекты внутри ионита. Если при поглощении минеральных ионов в сильноокислотных и высокоосновных ионообменниках явление ассоциации оказывает небольшое влияние, то при сорбции органических молекул роль межмолекулярных взаимодействий возрастает. Следует отметить несколько параллельно протекающих процессов: ионный обмен, протолитические процессы, межмолекулярные взаимодействия, процессы с участием молекул растворителя. Перечисленные эффекты количественно практически не учитываются и рассматриваются только качественно. Часто это связано с недостатком экспериментальных данных.

Для расчета коэффициентов диффузии флавоноидов необходимо знание наиболее медленной стадии ионообменного процесса. Известно, что

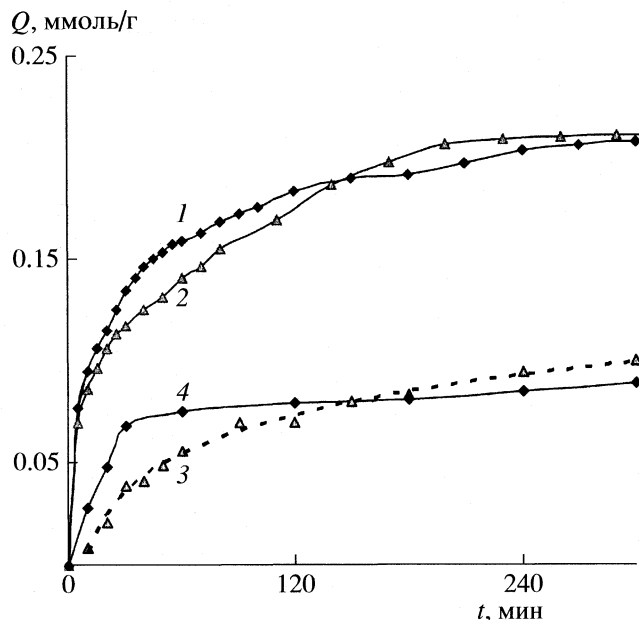


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции кверцетина анионитами. Обозначения см. рис. 1.

существуют несколько стадий лимитирующих массоперенос в системе ионообменник–раствор. По литературным данным [8, 9] сорбция органических веществ ионообменными материалами лимитируется внутренней диффузией. Одним из критериев, который может служить надежным признаком отнесения к одному из типов кинетики, является вид зависимостей в координатах степень завершенности процесса F от $t^{1/2}$ [8, 12]. Как отмечено [8, 12], линейность этой зависимости при малых степенях заполнения может быть удовлетворительной характеристикой для того, чтобы отличить внешне- от внутридиффузионной и химической кинетики. В нашем случае имеет место линейная зависимость F от $t^{1/2}$ для всех используемых ионообменников при степенях завершенности процесса ~ 0.05 , что может указывать на внутридиффузионное лимитирование процесса сорбции [8], однако не является безусловно единственной, так как в литературе очень мало данных по влиянию химической стадии, учитывающей ассоциацию, изменение ионной формы сорбатов.

Отнесение кинетических кривых к одному из типов кинетики позволяет рассчитывать по экспериментальным кривым эффективные коэффициенты диффузии, учитывающие как диффузионные особенности транспорта молекул в сорбционной системе, так и параллельно протекающие процессы набухания ионообменника, протолиза, сольватации сорбата. Действительно использование $D_{\text{эфф}}$ в качестве энергетических характеристик достаточно сомнительно. Однако эффективные коэффициенты диффузии могут служить в

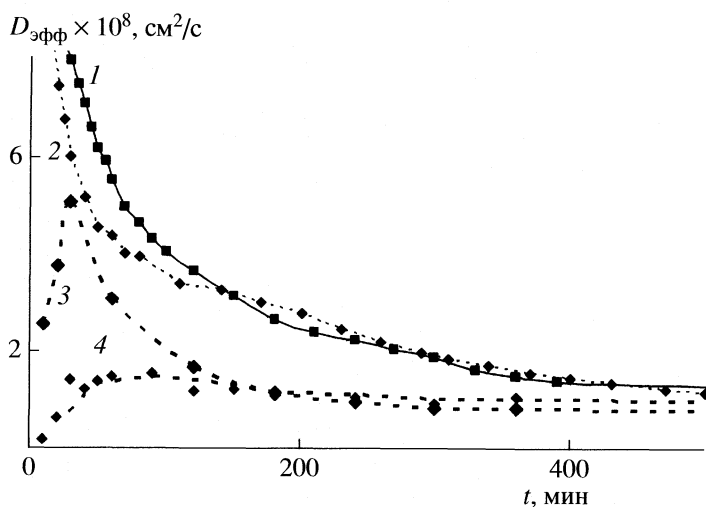


Рис. 3. Зависимости эффективных коэффициентов диффузии от времени при сорбции кверцетина на анионитах. Обозначения см. рис. 1.

качестве кинетических параметров сорбции флавоноидов в данной системе. При малых заполнениях ($F(t) < 0.05$) удобно пользоваться приближенными выражениями для функции $F(t)$, полученным без учета кривизны границы диффузионной области [8]. Внутридиффузионное лимитирование процесса сорбции кверцетина позволяет рассчитывать величины эффективных коэффициентов диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$) по уравнению [8, 12]:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{F^2 r_0^2 \pi}{36t}, \quad (2)$$

где F – степень завершенности процесса, r_0 – радиус зерна анионита, t – время.

Расчетные величины эффективных коэффициентов диффузии представлены на рис. 3. Коэффициенты диффузии кверцетина на анионите АВ-17-2П непостоянны и имеют максимальное значение в начальные моменты сорбции. В данном случае наблюдается значительное поглощение в первые моменты контакта. В дальнейшем при насыщении анионита кверцетином массоперенос замедляется, $D_{\text{эфф}}$ снижаются и имеют порядок 10^{-8} – 10^{-9} $\text{см}^2/\text{с}$. Поглощение флавоноида анионитом АВ-17-6М сопровождается ростом коэффициента диффузии в начальные моменты (рис. 3, кривые 3, 4) с одной стороны и более низкими значениями (10^{-9} $\text{см}^2/\text{с}$) с другой. Для анионообменника АВ-17-6М при более длительном контакте (>100 мин) насыщение флавоноидом протекает с приблизительно постоянной скоростью. Можно полагать, что по сравнению с анионитом АВ-17-2П в анионите с 6% ДВБ в начальный момент времени транспорт вещества в фазе сорбента затруднен. Подобная закономерность связана с изменением пористости сорбента. Можно полагать, что набухание ионообменника мо-

жет положительно влиять на увеличение пор в ионите и, как следствие, обуславливать рост коэффициентов диффузии флавоноида.

Для уточнения механизма сорбции кверцетина анионитами в нашей работе исследовались образцы анионообменников АВ-17-2П и АВ-17-6М в ОН-форме до и после сорбции кверцетина методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 4 (а, б) приведены электронные микрофотографии анионитов до сорбции, которые представляют собой однородные поверхности без каких-либо образований. Вид фотографий гранул ионообменника (1000-кратное увеличение) после контакта с растворами кверцетина значительно меняется. Микрофотография анионита АВ-17-2П (рис. 4в) указывает на то, что кверцетин в основном концентрируется внутри пор сорбента и распределен по носителю неравномерно. Россыпь белых пятен на поверхности анионита АВ-17-6М (рис. 4г) представляет собой микрокристаллические образования кверцетина. В данной системе при внутридиффузионном лимитировании процесса молекулы кверцетина образуют на поверхности сорбента межмолекулярные ассоциаты. С одной стороны, проявляется большее сродство анионита по отношению к флавоноидам, о чем свидетельствуют величины коэффициентов распределения K_r . Молекулы сорбата стремятся перейти в фазу, обладающую большим сродством по отношению к молекулам кверцетина. С другой стороны, диффузионные затруднения приводят к локальному пересыщению растворов и частичной кристаллизации на поверхности ионообменника. Явление пересыщения в фазе катионита ранее уже было отмечено в [13, 14].

Сопоставление данных по кинетике сорбции и микрофотографий показывает, что для анионита

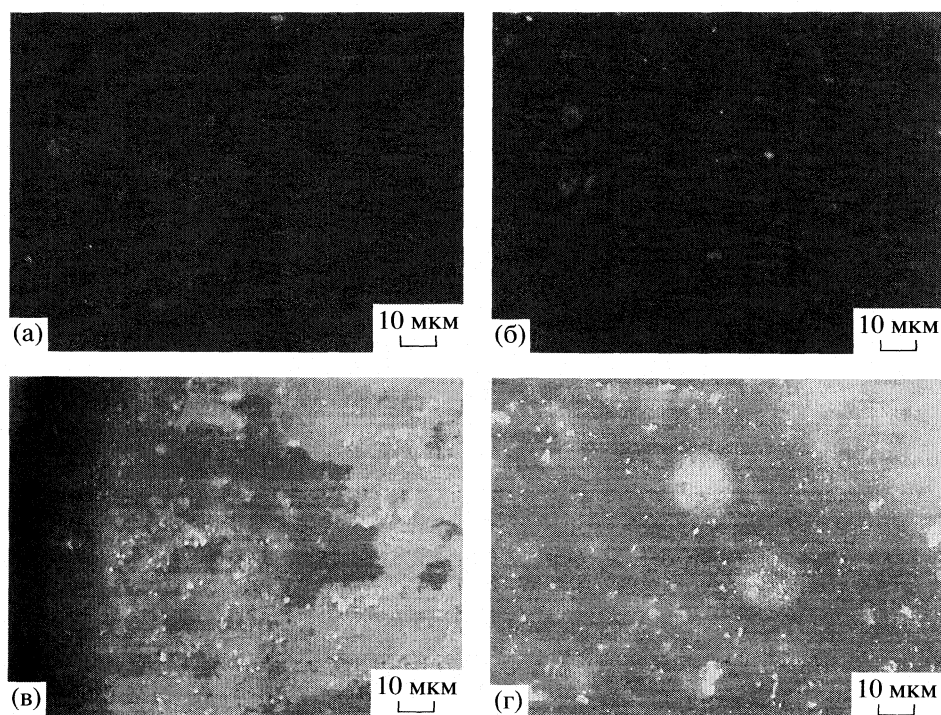


Рис. 4. Микрофотографии образцов анионитов АВ-17-2П (а, в) и АВ-17-6М (б, г) в ОН-форме до (а, б) и после (в, г) сорбции кверцетина (разрешение 10 мкм, увеличение 1000).

АВ-17-2П в меньшей степени проявляется внутридиффузионное лимитирование, особенно на начальных этапах. Наличие объемных пор в анионите АВ-17-2П приводит к преимущественному переносу флавоноидов в фазу сорбента без заметной кристаллизации на границе раздела раствор–ионит. При сорбции же на ионите АВ-17-6М внутридиффузионное лимитирование (малое изменение коэффициентов диффузии в ходе всего сорбционного процесса) обуславливает концентрирование вещества в приповерхностном слое и возможность кристаллизации вещества на поверхности сорбента, что подтверждают данные электронной микроскопии.

Однако знание кинетических и равновесных параметров сорбции не позволяет раскрыть механизм поглощения вещества. Широко известно, что природу межмолекулярных взаимодействий с участием функциональных групп сорбента, полярных групп сорбата, а также возможность проявления гидрофобных взаимодействий, перераспределение растворителя в контактирующих фазах можно установить с помощью ИК-спектроскопии. Сравнение ИК-спектров сорбента, сорбата и ионита, насыщенного флавоноидом, позволило сделать заключение о механизме удерживания и характере взаимодействий в системе ионит–растворитель–флавоноид. На рис. 5 представлены ИК-спектры образцов кверцетина (1), анионитов АВ-17-2П-ОН (2), АВ-17-6М-ОН (3) и сорбентов по-

сле сорбции флавоноида (4), (5). Анализ ИК-спектров анионитов показывает, что после сорбции флавоноида на обоих ионитах в ИК-спектрах присутствуют полосы кверцетина при 1268, 1451 (δ C–H), 1604 (ν C=C), 1666 см^{-1} (ν C=O) – валентные и деформационные колебания групп флавоноида [15].

Наряду с появлением полос флавоноида происходит снижение полос поглощения колебаний ОН-групп растворителя. Однако в спектрах остаются полосы при 3445 (ν ОН в $-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \dots \text{OH}$) 1634 см^{-1} (δ ОН), 975 (внеплоскостные колебания ОН-групп в $-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \dots \text{OH}$), указывающие на сохранение части функциональных групп в исходном состоянии, не участвующих в фиксации молекул кверцетина. Данный факт указывает на уменьшение содержания растворителя в фазе сорбента. Это может быть связано с насыщением сорбента гидрофобным кверцетином. Анионит АВ-17-2П, являясь пористым сорбентом, может подвергаться десольватации в присутствии кверцетина в большей степени, чем АВ-17-6М.

На ИК-спектрах полоса $\nu_{\text{C=O}}$ при волновом числе 1666 см^{-1} указывает на образование внутримолекулярной связи 5-оксигруппы и карбонильной группы флавоноида [3, 4]. При этом не наблюдается изменений в структуре кольца А молекулы кверцетина, в том числе не происходит разрушение молекул, которое можно было бы

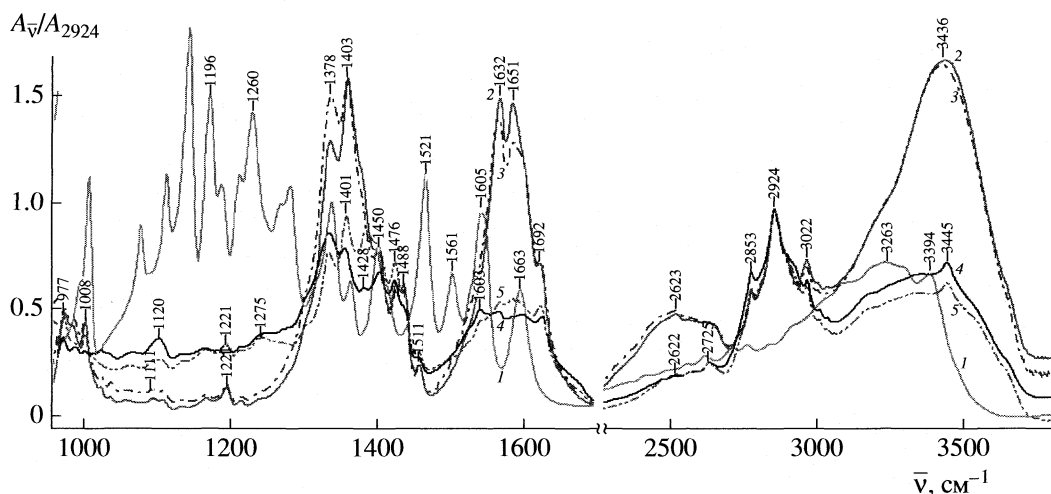


Рис. 5. ИК-спектры кверцетина (1), образцов анионита АВ-17-2П в ОН-форме (2), АВ-17-6М в ОН-форме (3), образцов анионита АВ-17-2П (4), АВ-17-6М (5) после сорбции кверцетина.

ожидать в щелочной среде, что свидетельствует о необменном поглощении кверцетина.

Наряду с этим происходят изменения и в структуре функциональных групп ионита, что указывает и на ионообменное закрепление флавоноидов. На спектре анионитов после сорбции кверцетина (рис. 4, спектры 4, 5) снижается интенсивность полос 1380, 1401 см^{-1} . Абсорбционные полосы при 1487 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям метиленовой группы [15] в $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\ldots\text{OH}^-$. Поглощение кверцетина на анионите АВ-17-2П приводит к смещению данной полосы в коротковолновую область (до 1475 см^{-1}) и появлению полосы в области 1433–1428 см^{-1} . Возникновение новых полос поглощения в области 1450–1400 см^{-1} при наличии группировки $-\text{CH}_2-\text{N}^+$ указывает на переход от амина к его солевой форме [15]. Интенсивность полос при 1433 см^{-1} (сорбция кверцетина на АВ-17-6М) и 1428 см^{-1} (АВ-17-2П) выше в случае поглощения первым сорбентом. Макропористая структура АВ-17-6М и протекание сорбции с меньшей скоростью на фоне сохранения части растворителя в фазе сорбента обуславливает снижение возможности ионообменного закрепления. Данный факт указывает на то, что ион-ионный механизм взаимодействий в большей степени лимитируется присутствием растворителя и меньшей скоростью его вытеснения.

Таким образом, сорбция флавоноида из водно-этанольных растворов представляет собой многостадийный процесс, предполагающий перераспределение сорбата между двумя контактирующими фазами. Сорбция флавоноида характеризуется линейными изотермами. Анионообменники АВ-17-2П и АВ-17-6М в Cl^- - и OH^- -формах избирательно поглощают кверцетин из водно-этанольных растворов с величинами коэффициен-

тов распределения от 24 до 40. Стоит отметить медленную кинетику массопереноса флавоноидов в сорбционной системе, что, однако, характеризует большинство объемных органических молекул. Неоднозначна зависимость эффективных коэффициентов диффузии от степени завершенности процесса. На начальных этапах сорбции на пористом анионите $D_{\text{эфф}}$ значительно больше, чем при сорбции кверцетина на ионите с большим содержанием сшивающего агента, снижающего объем пор. В свою очередь увеличение диффузионных затруднений приводит к частичной кристаллизации флавоноида на поверхности АВ-17-6М в отличие от его сорбции в объеме ионита с 2% содержанием дивинилбензола.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (код проекта МК-1314.2005.3), а также Германской службы академических обменов (DAAD) и Министерства образования и науки РФ (РНП.2.2.2.3.9621).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plant Flavonoids in Biology and Medicine. II: Biochemical, Cellular and Medicinal Properties. Progress in Clinical and Biological Research, V. 280 / Ed. by V. Cody, E. Middleton, J.B. Harborne, A. Beretz, R. Alan. Liss. N.Y., 1988.
2. Яшин А.Я., Яшин Я.И. // Всерос. симпозиум. Тез. докл. Москва. 15–19 марта 2004. 208 с.
3. Дурмишидзе С.В. Флавоноиды и оксикоричные кислоты некоторых представителей дикорастущей флоры Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1981. С. 5.
4. Георгиевский Е.П., Рыбаченко А.И., Казаков А.Л. Физико-химические и аналитические характери-

- стики флавоноидных соединений. Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1988. 143 с.
5. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
 6. Кокотов Ю.А., Золотарева П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 280 с.
 7. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004. 160 с.
 8. Самсонов Г.В., Тростянская Е.В., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 336 с.
 9. Бойд Г.Е., Адамсон А.В., Майерс Л.С. Хроматографический метод разделения ионов. М.: Химия, 1949. С. 333.
 10. Карпов С.И., Кузьминых В.А., Матвеева М.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. Вып. 6. С. 688.
 11. Boyd G.E., Adamson A.W., Meyers L. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 2836.
 12. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
 13. Муравьев Д.Н., Обрезков О.Н. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 396.
 14. Селеменев В.Ф., Загородний А.А., Полупанов Н.В. и др. // Там же. 1986. Т. 60. № 6. С. 1461.
 15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. Пер. с англ. Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн / Под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 511.539.192

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ЦЕОЛИТА ВЕА

© 2009 г. В. В. Ордомский, Ю. В. Монахова, Е. Е. Князева, Н. С. Нестеренко, И. И. Иванова

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

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

Поступила в редакцию 15.04.2008 г.

Микро-мезопористые материалы с различным соотношением микро- и мезопор получены рекристаллизацией цеолита ВЕА в щелочной среде в присутствии цетилтриметиламмоний бромида. Материалы охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота и ИК-спектроскопии. Установлено, что рекристаллизация в мягких условиях не приводит к существенному изменению количества кислотных центров, но ведет к росту доступности кислотных центров для крупных молекул из-за создания мезопор. Показано, что увеличение степени рекристаллизации ведет сначала к частичному, а затем полному превращению цеолита в мезопористый алюмосиликат МСМ-41, что сопровождается уменьшением количества кислотных центров. Методом ИК-спектроскопии определены коэффициенты диффузии кумола в исходном и рекристаллизованных образцах. Сделан вывод, что рекристаллизация приводит к увеличению коэффициента диффузии в 3–4 раза.

Последние годы много внимания уделяется получению нового класса молекулярных сит с комбинированной микро-мезопористой структурой [1, 2]. Ожидается, что данные материалы, обладая такими преимуществами цеолитов, как гидротермальная стабильность и высокая кислотность, будут содержать и транспортные мезопоры.

Существует два подхода для создания данных систем. Первый подход основан на создании мезопор в кристаллах цеолитов путем процедур деалюминирования, таких как термопаровая, кислотная или щелочная обработка [3–5]. Второй подход предполагает создание мезопористого материала из мельчайших цеолитных кристаллов или их предшественников [6] или превращение стенок мезопористого материала в цеолитный в процессе гидротермальной обработки в присутствии темплата [7].

Данная статья посвящена способу получения микро-мезопористых материалов, основанному на предварительной деструкции цеолитов в щелочной среде с последующим объединением образующихся фрагментов в мезоструктуры в присутствии ПАВ [8–10]. Обнаружено, что данные материалы показывают значительно большую активность, стабильность и селективность по сравнению к микропористыми и мезопористыми материалами в таких каталитических реакциях как алкилирование, диспропорционирование, крекинг, ароматизация и т.д. Изучение данных систем представляет интерес как для понимания особенностей их образования,

так и для создания каталитических материалов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микро-мезопористые материалы получены двухстадийным синтезом, включающим обработку цеолита в водном растворе NaOH с последующей гидротермальной обработкой в присутствии бромида цетилтриметиламмония при 100°C. В качестве исходного цеолита использовали цеолит ВЕА с соотношением Si/Al, равным 42. Более детальное описание процедуры дано в [11, 12]. В серии полученных образцов варьировали концентрацию щелочи, которая составляла 0.75, 2 и 3 М для образцов RB-1, RB-2 и RB-3 соответственно.

Химический состав образцов определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии. Дифрактограммы образцов получали в области углов 5–50 2 θ на дифрактометре ДРОН-3М, электронно-микроскопические изображения исходных и рекристаллизованных образцов – на электронном микроскопе CAMSCAN.

Определение характеристик пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе ASAP-2010 (Micromeritics). Объем микропор ($V_{\text{микро}}$) определяли по методу t-plot, общий объем пор рассчитывали, исходя из общего количества азота адсорбированного при относительном давлении $p/p_0 = 0.95$, а объем мезопор ($V_{\text{мезо}} = 17\text{--}100 \text{ \AA}$) определяли по методу BJH (Barrett–Joyner–Halenda).

Таблица 1. Характеристики рекристаллизованных образцов

Образец	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	n_{Al} , мкмоль/г	$V_{\text{мик}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{мик}}/V_{\text{мик}} + \text{мезо}$
BEA	42	366	0.156	0.076	0.67
RB-1	31	492	0.135	0.258	0.35
RB-2	42	366	0.079	0.374	0.18
RB-3	44	348	0.020	0.549	0.03

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Protege 460 (Nicolet) с фурье-преобразованием. Перед экспериментами образцы прессовали в таблетки и откачивали в ячейке, соединенной с вакуумной линией, при 500°C в течение 4 ч. Адсорбцию пиридина (Py) и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (ДТВРy) осуществляли при 150°C в течение 30 мин. Эксперименты по диффузии проводили в проточной ИК-ячейке, соединенной с системой подачи газов и вакуумной линией (описание системы дано в [19]), при температуре 85°C с использованием кумола в качестве адсорбата. Насыщение гелия парами кумола проводили в барботере при 0°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики исходного и рекристаллизованных образцов, представленных в табл. 1 указывают на то, что рекристаллизация цеолита BEA практически не влияет на его химический состав. Только в случае образца RB-1 наблюдается небольшое уменьшение соотношения Si/Al, что связано с извлечением богатых кремнием фрагментов при щелочной обработке.

В то же время в процессе рекристаллизации структура и текстура образцов существенно меняются. При этом, концентрация щелочи оказалась наиболее важным фактором, определяющим деструкцию цеолита. Данные РФА указывают на то, что увеличение концентрации щелочи ведет к существенному уменьшению интенсивностей рефлексов, соответствующих фазе цеолита BEA [13]. В то же время, метод малоуглового рассеяния позволил установить, что снижение интенсивностей рефлексов цеолитной фазы в области $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ сопровождается ростом интенсивностей рефлексов (100), (110) и (200), соответствующих гексагональной упаковке пор, характерной для мезопористой фазы MCM-41 [13].

Анализ изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂ (рис. 1), так же указывает на образование упорядоченных мезопор. На изотермах рекристаллизованных образцов присутствует резкий подъем при $p/p_0 \approx 0.35$, указывающий на образование однородных мезопор диаметром ~ 30 Å (3 нм). Подъем на изотермах адсорбции для всех образцов при $p/p_0 > 0.8$ можно объяснить заполне-

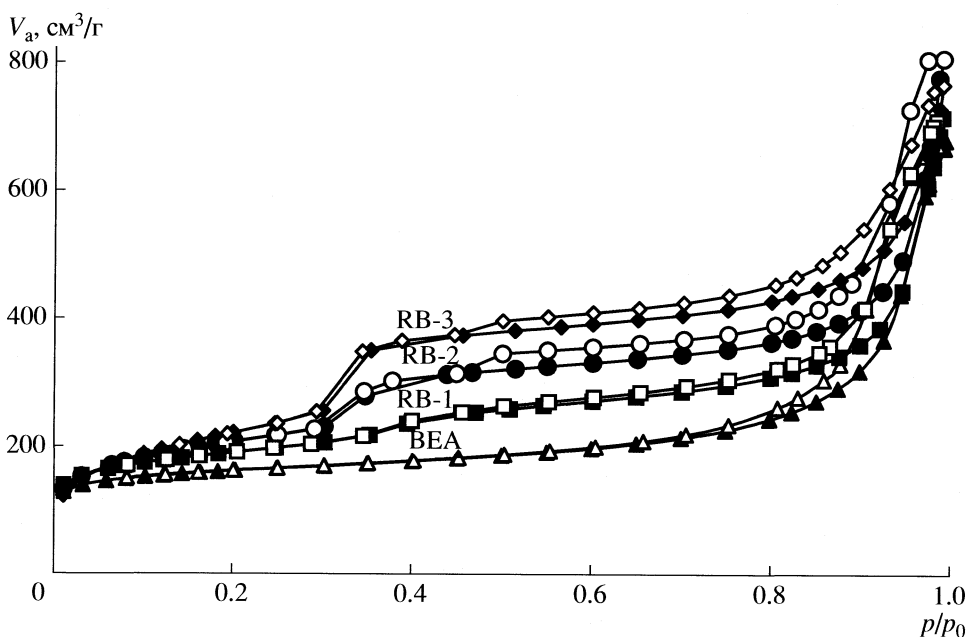


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (V_a – адсорбированный объем).

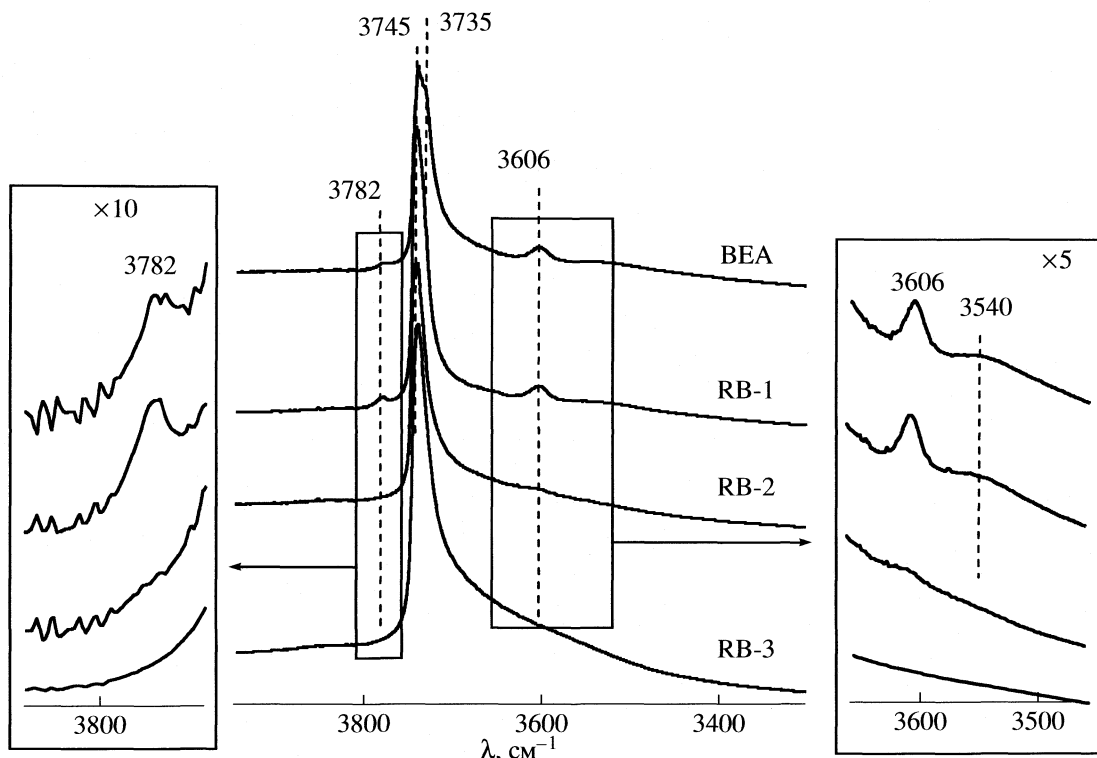


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов в области колебаний OH-групп.

нием азотом межкристаллитного пространства, что подтверждается данными СЭМ и ПЭМ: исходный и рекристаллизованные образцы представляют собой агломераты кристаллитов с размерами не более 50 нм.

Образование мезопор приводит к существенному увеличению объема пор рекристаллизованных образцов (табл. 1): чем выше концентрация раствора NaOH, используемого для разрушения цеолита, тем больше объем мезопор и меньше объем микропор. Это позволяет регулировать степень рекристаллизации цеолита BEA, варьируя концентрацию NaOH в растворе.

Природу кислотных центров изучали с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектр исходного цеолита BEA содержит пять полос в области колебаний OH-групп (рис. 2). Наиболее интенсивные полосы, наблюдаемые в области 3745 и 3735 см^{-1} , отнесены к внешним и внутренним силанольным группам соответственно. Полоса при 3606 см^{-1} соответствует бренстедовским кислотным центрам (Si-(OH)-Al).

Наличие полосы при 3782 см^{-1} свидетельствует о наличии основной гидроксильной группы трехкоординированного атома алюминия, частично связанного с цеолитной решеткой [14]. Широкая полоса в районе 3700–3300 см^{-1} в соответствии с литературными данными может соот-

ветствовать связанным водородными связями OH-группам [15].

Рекристаллизация исходного цеолита BEA в мягких условиях (RB-1) практически не влияет на интенсивность полосы, соответствующей бренстедовским кислотным центрам (рис. 2). В то же время в результате рекристаллизации значительно возрастают полосы, соответствующие силанольным группам. Интенсивность полосы AlOH групп при 3782 см^{-1} так же увеличивается, что может происходить из-за частичного разрушения цеолитной решетки при формировании мезопор (рис. 1, табл. 1). Более жесткая обработка (RB-2) приводит к существенному уменьшению интенсивности полосы бренстедовских гидроксильных групп и полному исчезновению полосы при 3782 см^{-1} . В то же время форма и положение полосы соответствующей силанольным группам (3743 см^{-1}) меняются и становятся типичными для MCM-41 [16]. Таким образом, результаты указывают на исчезновение цеолитных OH-групп и формирование OH-групп, типичных для MCM-41, что соответствует высокой степени рекристаллизации цеолита BEA в MCM-41, наблюдаемой в случае образца RB-2 (рис. 1).

Наконец, ИК-спектр образца RB-3, полученного после практически полной рекристаллизации, аналогичен спектру MCM-41.

Адсорбция пиридина приводит к исчезновению полос при 3606 и 3782 см^{-1} благодаря взаимодействию пиридина с Si-(OH)-Al и AlOH-группами [13]. Спектры адсорбированного пиридина указывают на наличие бренstedовских (1545 и 1622 см^{-1}) и льюисовских (1454 и 1637 см^{-1}) кислотных центров как в исходном, так и рекристаллизованных образцах. Концентрации бренstedовских (B) и льюисовских (L) кислотных центров, рассчитанные с использованием коэффициентов экстинкции для полос при 1545 и 1454 см^{-1} , приведенных в [17], представлены в табл. 2. Результаты подтверждают, что рекристаллизация в мягких условиях (RB-1) практически не меняет количество бренstedовских кислотных центров, но ведет к увеличению содержания льюисовских кислотных центров, что, видимо, связано с разрывом части связей Si-O-Si и Si-O-Al. Дальнейшая рекристаллизация приводит к постепенному уменьшению содержания как бренstedовских, так и льюисовских кислотных центров. Соотношение B/L так же уменьшается благодаря росту вклада льюисовских кислотных центров в ряду BEA, RB-1, RB-2 и RB-3.

Для исследования доступности кислотных центров для крупных молекул в качестве зонда использовали 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин (DTBPy), применявшийся ранее для исследования кислотных центров на внешней поверхности цеолитов [18].

Молекула DTBPy имеет размер ~ 7.9 Å, что близко к размеру пор цеолита BEA (7.6×6.4 Å). Хотя теоретически молекула DTBPy может войти в поры цеолита, диффузия внутри пор будет очень затруднена и не все центры будут доступны. Создание транспортных мезопор в кристалле цеолита должно ускорить диффузию и увеличить доступность кислотных центров внутри кристалла цеолита.

Таблица 2. Содержание (мкмоль/г) бренstedовских и льюисовских центров в исходном и рекристаллизованных образцах

Образец	[B]	[L]	[B]/[L]
BEA	189	107	1.8
RB-1	177	142	1.2
RB-2	66	128	0.5
RB-3	4	51	0.1

Адсорбция DTBPy на исходном цеолите BEA приводит только к частичному исчезновению полос при 3606 и 3782 см^{-1} , соответствующих бренstedовским кислотным центрам и AlO-группам [13]. В исходном цеолите недоступными для DTBPy остаются $\sim 50\%$ бренstedовских центров. Создание мезопор при рекристаллизации приводит к полному исчезновению полос, соответствующих бренstedовским кислотным центрам и AlOH-группам.

На рис. 3 представлены относительные количества бренstedовских кислотных центров, доступных для Py и DTBPy, для изученной серии образцов. Максимальное содержание центров, доступных для Py, наблюдалось в исходном цеолите. При использовании DTBPy в качестве молекулы зонда максимальное количество доступных центров наблюдалось на образце RB-1. Полученные результаты указывают на то, что в исходном цеолите все центры доступны для Py и только $\sim 50\%$ – для DTBPy. Образование мезопор в цеолите BEA (RB-1) в процессе рекристаллизации приводит к тому, что все центры становятся доступными для DTBPy. Дальнейшая рекристаллизация ведет к уменьшению количества бренstedовских кислотных центров, а доступность оставшихся кислот-

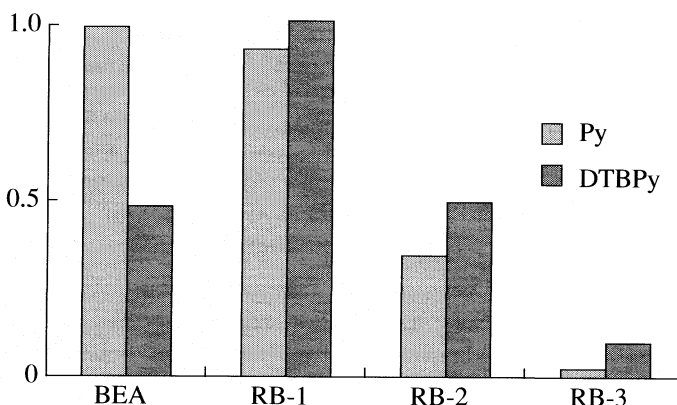


Рис. 3. Относительные интенсивности полос 1545 см^{-1} (Py) и 1615 см^{-1} (DTBPy) для серии исходного и рекристаллизованных образцов, нормированные на наиболее интенсивную полосу в серии $I(1545)/I(1545)_{\text{BEA}}$ и $I(1615)/I(1615)_{\text{RB-1}}$ и характеризующие доступность бренstedовских кислотных центров для пиридина и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина соответственно.

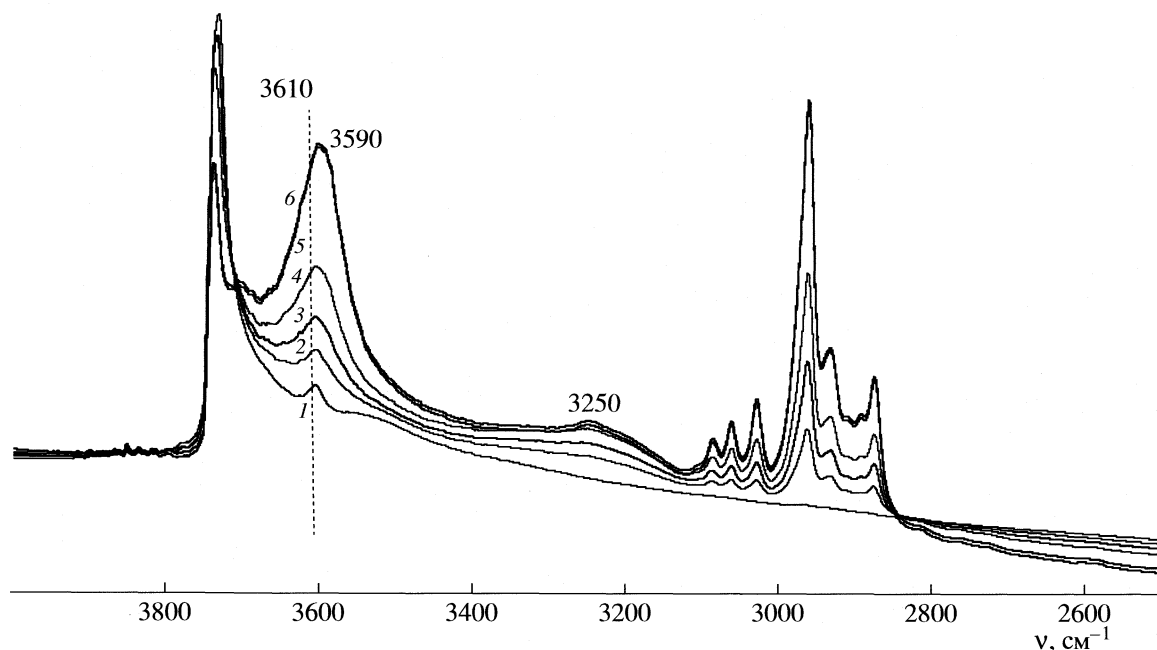


Рис. 4. ИК-спектры поглощения, полученные в ходе адсорбции кумола цеолитом BEA во времени 0 (1), 1.5 (2), 2 (3), 4 (4), 5 (5), 7 мин (6).

ных центров одна и та же для больших и маленьких молекул-зондов.

Для изучения диффузии органических субстратов в порах исходного и рекристаллизованных образцов использован метод ИК-спектроскопии. В качестве субстрата был выбран кумол. На рис. 4 приведены ИК-спектры, полученные в ходе адсорбции кумола на исходном цеолите BEA в течение первых 7 мин. Увеличение интенсивностей полос кумола в области C–H-колебаний ($\approx 3000 \text{ см}^{-1}$) указывает на постепенное поглощение кумола образцом в течение первых 5 мин; далее достигается равновесное состояние. Одновременно на полученных ИК-спектрах можно наблюдать исчезновение полос бренstedовских кислотных центров (3610 см^{-1}) и силанольных групп ($3735, 3745 \text{ см}^{-1}$) и появление полос, относящихся к комплексам кумола с силанольными группами – полоса 3590 см^{-1} и с бренstedовскими кислотными центрами – полоса в районе 3250 см^{-1} .

В работах по исследованию диффузии на цеолитах с помощью ИК-спектроскопии используют кривые адсорбции и десорбции, полученные по изменению интенсивностей полос адсорбируемой молекулы [19]. В нашем случае данный подход не будет отражать процесс диффузии внутрь цеолитной фазы, что связано с изменением фазового состава образцов при рекристаллизации и появлением значительного вклада мезопор, которые способствуют быстрой и значительной адсорбции кумола. Поэтому контроль за диффузией внутрь цеолитной фазы осуществляется по изменению

интенсивности полосы комплекса кумол-бренstedовский кислотный центр при 3250 см^{-1} , характерной только для цеолитной фазы.

При обработке данных использовали решение уравнения второго закона Фика для диффузии внутрь сферы [19]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - (3D/\beta a^2)e^{-\beta t} \times \\ \times (1 - (\beta a^2/D)^{1/2} \text{ctg}(\beta a^2/D)^{1/2}) + \\ + (6\beta a^2/D\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-Dn^2\pi^2 t/a^2)}{n^2(n^2\pi^2 - \beta a^2/D)},$$

где M_t/M_∞ – отношение интенсивностей полос в момент времени t и после установивления равновесия, D – коэффициент диффузии, a – радиус кристалла, β – временная постоянная, описывающая изменение давления кумола в пустой ячейке. Радиус кристалла для всех образцов принимали равным 0.5 мкм .

Решения данного уравнения путем варьирования коэффициента диффузии и временной постоянной подбирали таким образом, чтобы быть максимально близкими к экспериментальным данным. На рис. 5 показаны нормированные значения интенсивностей полосы соответствующей комплексу кумол-бренstedовский кислотный центр для образцов BEA, RB-1 и RB-2, а также соответствующие кривые, полученные решением уравне-

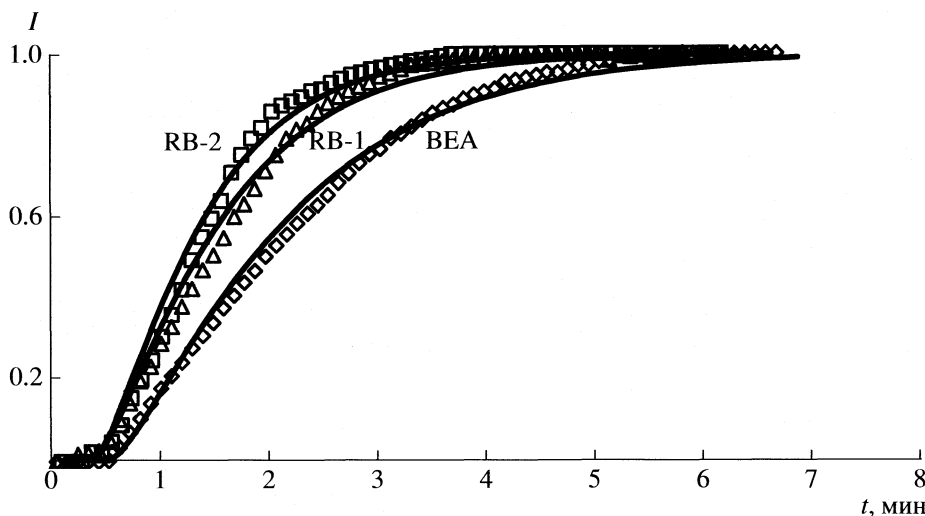


Рис. 5. Динамика полосы комплекса кумол–бренстедовский кислотный центр (3250 см^{-1}) в ходе адсорбции кумола на исходном и рекристаллизованных образцах цеолита BEA (I – относительная интенсивность).

ния. Образец RB-3 не приведен, т.к. он не содержит бренстедовских кислотных центров.

Полученный коэффициент диффузии кумола при 85°C для исходного цеолита BEA составил $1.5 \times 10^{-10}\text{ см}^2/\text{с}$, а для образцов RB-1 и RB-2 – 5×10^{-10} и $6.3 \times 10^{-10}\text{ см}^2/\text{с}$ соответственно.

В литературе отсутствуют данные о коэффициентах диффузии кумола в цеолите BEA. Данные показывают, что образование мезопор в значительной степени увеличивает скорость проникновения кумола в микропоры, причем наибольший эффект достигается при переходе от исходного цеолита к первому рекристаллизованному образцу RB-1. Дальнейшее увеличение степени рекристаллизации не приводит к существенному изменению коэффициента диффузии.

Таким образом, с одной стороны, рекристаллизация приводит к ускорению транспорта крупных молекул в порах цеолита BEA и лучшей доступности кислотных центров, а, с другой стороны, она ведет к уменьшению количества кислотных центров за счет формирования фазы MCM-41.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tao Y., Kanoh H., Abrams L., Kaneko K. // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 896.
2. Li Y., Pan R., Li X. et al. // *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*. 2005. V. 34. P. 188.
3. Dutartre R., Menorval L.C., Di Renzo et al. // *Microporous Mater.* 1996. V. 5–6. P. 311.
4. Ajot H., Lynch J.F.J., Raatz F., Caullet P. // *Stud. Surf. Sci. Cat.* 1991. V. 62. P. 583.
5. McQueen D., Chiche B.H. et al. // *J. Catal.* 1996. V. 161. № 2. P. 587.
6. Naik S.P., Chiang A.S.T., Thompson R.W. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2003. V. 60. P. 213.
7. On D.T., Lutic D., Kaliagine S. // *Ibid.* 2001. V. 44. P. 435.
8. Ivanova I.I., Kuznetsov A.S., Yuschenko V.V., Knyazeva E.E. // *Pure Appl. Chem.* 2004. V. 76. P. 1647.
9. Inagaki S., Ogura M., Inami T. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. V. 74. P. 163.
10. Ivanova I.I., Kuznetsov A.S., Ponomareva O.A. et al. // *Stud. Surf. Sci. Cat.* 2005. V. 158. P. 121.
11. Иванова И.И., Князева Е.Е. // Патент РФ № 2282587. 2006.
12. Иванова И.И., Пономарева О.А., Князева Е.Е. и др. // Патент РФ № 2288034, 2006.
13. Ordonsky V.V., Murzin V.Y., Monakhova Yu.V. et al. // *Microporous Mesoporous Mesoporous Mater.* 2007. V. 105. P. 101.
14. Vimont A., Thibault-Starzyk F., Lavalley J.C. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 286.
15. Pierez-Pariente J., Sanz J., Fornés V., Corma A. // *J. Catal.* 1990. V. 124. P. 217.
16. Góra-Marek K., Datka J. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2006. V. 302. P. 104.
17. Guisnet M., Ayrault P., Coutanceau C. et al. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997. V. 93. P. 1661.
18. Ungureanu A., Hoang T.V., Trong On D. et al. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2005. V. 294. P. 92.
19. Karge H.G., Niessen W. // *Catal. Today.* 1991. V. 8. P. 451.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ОЛЕИНОВОЙ, ЛИНОЛЕВОЙ И ЛИНОЛЕНОВОЙ КИСЛОТ ИЗ РАСТВОРОВ ЦИКЛОГЕКСАНА И ГЕПТАНА НА МАГНЕТИТЕ

© 2009 г. В. В. Королев, О. В. Балмасова, А. Г. Рамазанова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vvk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 06.05.2008 г.

Равновесно-адсорбционным методом получены изотермы адсорбции–десорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов циклогексана и гептана на поверхности магнетита. Для описания изотерм адсорбции жирных кислот использована теория объемного заполнения микропор, на основании которой рассчитаны величины предельной адсорбции, характеристическая энергия и объем пористого пространства. Установлено, что в растворах циклогексана изотерма адсорбции–десорбции олеиновой кислоты расположена выше изотерм линолевой и линоленовой кислот, а при адсорбции из гептана имеет место обратная зависимость. Сделан вывод, что величины предельной адсорбции и характеристической энергии кислот при адсорбции из циклогексана возрастают от линоленовой к олеиновой кислоте, а при адсорбции из гептана, наоборот, убывают. Показано, что изотермы адсорбции–десорбции имеют гистерезис.

Явление адсорбции из растворов на поверхности твердых тел лежит в основе многих химических и биологических процессов. Особое внимание обращается на роль в адсорбции химии поверхности адсорбента и конкуренции между молекулами растворителя и растворенного вещества за центры адсорбции поверхности твердого тела. Использование в качестве адсорбента высокодисперсного магнетита, который находит применение в различных областях науки и техники, определяет как теоретическое, так и прикладное значение результатов, представленных в данной работе.

В [1, 2] проведено исследование процессов адсорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов в *n*-гексане и четыреххлористом углероде на высокодисперсном магнетите (Fe_3O_4). Установлен факт наличия конкуренции между молекулами растворенного вещества и растворителя за поверхностно-активные центры адсорбента. При этом обнаружено, что определяющее влияние на адсорбцию указанных непредельных жирных кислот оказывают количество двойных связей в их молекулах, а также процессы десольватации как поверхности адсорбента, так и молекул адсорбата в среде неполярного растворителя.

С учетом последнего обстоятельства, наиболее интересным представляется вывод [3, 4] о том, что при переходе от одной сольватирующей среды (*n*- C_6H_{14}) к другой (CCl_4) имеет место инверсия последовательности расположения в данном ряду жирных кислот изотерм их адсорбции на

магнетите относительно друг друга. Так, значения предельной адсорбции a_m , характеристической энергии этого процесса E_a , а также объема пористого пространства магнетита V_p в случае адсорбции из CCl_4 возрастают в ряду олеиновая кислота $\rightarrow$ линолевая кислота $\rightarrow$ линоленовая кислота, а при адсорбции этих жирных кислот из растворов гексана – убывают в обратном порядке. Очевидно, что подобного рода дифференцирующее влияние природы неполярного растворителя на процессы, протекающие на “активной” поверхности феррочастиц, непосредственно связано с термодинамическими характеристиками растворения (сольватации) жирных кислот ряда $\text{C}_{18:n}$.

В продолжение [3, 4] в представленной работе проведено изучение процессов адсорбции и десорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов циклогексана и гептана на поверхности высокодисперсного магнетита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез высокодисперсного магнетита проводили соосаждением солей двух- и трехвалентного железа избытком аммиака по методике [5]. Полученную суспензию магнетита многократно промывали дистиллированной водой. Для изучения адсорбции жирных кислот на магнетите, последний, после синтеза и отмывки в водной среде переносили в органическую среду без стадии высушивания. Чистоту промывки суспензии адсорбен-

та от пропилового спирта контролировали ИК-спектроскопическим методом по исчезновению полосы поглощения валентных колебаний группы ОН (3650 см^{-1}).

В качестве ПАВ в работе использованы ненасыщенные жирные кислоты: олеиновая (*цис*-9-октадекановая), линолевая (*цис*-9, *цис*-12-октадекадиеновая) и линоленовая (*цис*-3-*цис*-6-*цис*-9-октадекатриеновая). Структура жирных кислот, записанная планарной формулой, приведена в [6]. В работе использовали циклогексан и гептан марки "ос. ч.", которые очищали согласно [7]. Степень чистоты растворителей и исследуемых веществ, проверяли ИК-спектроскопическим методом. Для этого снимали спектры растворителей в кюветах из CaF_2 и спектры кислот в пленках на стеклах KRS-5.

Адсорбцию кислот из данных растворителей на поверхности магнетита проводили при помощи адсорбционной ячейки [4] с дозированием рабочего раствора кислоты в данном растворителе в суспензию магнетит – растворитель при температуре 298.15 К. Равновесные концентрации кислот определяли с помощью ИК-спектрофотометра по методике [8]. Погрешность при определении таким методом равновесных концентраций составила 0.3%. Перед отбором проб в кювету спектрофотометра, магнитные частицы адсорбента с адсорбированной кислотой декантировали магнитным полем.

Десорбцию кислот с поверхности магнетита циклогексаном и гептаном проводили в той же адсорбционной ячейке непосредственно после завершения процесса адсорбции. Процесс десорбции проводился путем отбора из адсорбционной ячейки определенного количества равновесного раствора и последующим добавлением в ячейку определенного количества данного растворителя. Перед отбором пробы магнитные частицы адсорбента с адсорбированной кислотой декантировали магнитным полем. После установления равновесия в системе равновесные концентрации кислот определяли по методике [8].

Величину избыточной адсорбции рассчитывали по уравнению (1):

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)m_{\text{р-ля}}}{m_{\text{адс-нта}} \times 10^3}, \quad (1)$$

где $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, $m_{\text{адс-нта}}$ – масса адсорбента, c_0 и c – исходная и равновесная молярная концентрация ПАВ в растворе соответственно.

Расчет параметров изотерм адсорбции проводился исходя из предположения о микропористой поверхности магнетита. Ранее полученные данные рентгеноструктурного и микроскопических анализов показали, что суспензия магнетита по-

сле синтеза находится в сильно агрегированном состоянии, частицы магнетита обладают дефектами поверхности (средний размер частиц 2–4 мкм), следовательно, частицы магнетита обладают наличием микропор [1, 9].

Для описания адсорбционных равновесий на магнетите использовали модель адсорбции на микропористых адсорбентах Дубинина–Радushkevича–Астахова (ТОЗМ). Изотерма адсорбции по ТОЗМ для процесса адсорбции из раствора записывается в виде уравнения:

$$a = a_m \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{\beta E_a} \ln \left(\frac{c_s}{c} \right) \right]^n \right\}, \quad (2)$$

где a – величина адсорбции адсорбата (моль/г адсорбента), c – равновесная концентрация в растворе (моль/л), c_s – концентрация насыщенного раствора адсорбата, равная его растворимости (моль/л) (олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты не имеют предела растворимости в циклогексане и гептане, поэтому c_s рассчитывалась как количество вещества в литре кислоты), a_m – величина предельной адсорбции адсорбата (моль/г адсорбента), E_a – характеристическая энергия адсорбента (Дж/моль); n – параметр, связанный со структурой пористого пространства твердого адсорбента (в случае адсорбции из растворов $n = 2$), β – коэффициент аффинности ($\beta = 1$) [10–14].

Из полученных величин избыточной адсорбции с учетом значений равновесных концентраций адсорбата в растворе и адсорбционного объема поверхности рассчитывали величины полной адсорбции. Адсорбционный объем в расчетах принят равным объему пористого пространства магнетита [11, 12].

Расчеты показали, что разница между величинами избыточной и полной адсорбции составляла не более 0.01%, поэтому в дальнейших расчетах использовали экспериментально полученную величину избыточной адсорбции.

Объем пористого пространства ($V_{\text{п}}$) находился по уравнению:

$$V_{\text{п}} = \frac{a_m M_A}{\rho_A}, \quad (3)$$

где M_A , ρ_A – молекулярная масса и плотность адсорбата соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По экспериментальным данным построены изотермы адсорбции–десорбции жирных кислот на магнетите, которые представлены на рисунке. Экстраполяцией линейных участков изотерм, построенных в линейных координатах уравнения ТОЗМ [1] определены предельные величины ад-

Параметры изотермы ТОЗМ адсорбции жирных кислот из растворов органических растворителей на магнетите при 298.15 К

ПАВ	c_s , М	a_m , ммоль/г Fe_3O_4	E_a , кДж/моль	V_p , см ³ /г Fe_3O_4
Циклогексан				
Олеиновая кислота	3.15	4.5 ± 0.2	10.2 ± 0.3	1.4 ± 0.3
Линолевая кислота	3.22	3.0 ± 0.2	10.1 ± 0.2	0.9 ± 0.2
Линоленовая кислота	3.25	2.8 ± 0.2	10.0 ± 0.2	0.8 ± 0.3
Гептан				
Олеиновая кислота	3.15	2.4 ± 0.2	10.4 ± 0.3	0.7 ± 0.3
Линолевая кислота	3.22	3.00 ± 0.2	10.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2
Линоленовая кислота	3.25	3.2 ± 0.2	10.8 ± 0.2	1.0 ± 0.3

Обозначения: a_m – величина предельной адсорбции, E_a – характеристическая энергия адсорбции, c_s – предельная концентрация растворения, V_p – объем пор адсорбента.

сорбции жирных кислот из циклогексана и гептана на магнетите и характеристические энергии адсорбции. Данные параметры представлены в таблице.

В области малых концентраций адсорбата (в интервале 0–2 ммоль/л) изотермы адсорбции кислот удовлетворительно описываются уравнением ТОЗМ. Здесь происходит объемное заполнение пористого пространства в агрегатах магнетита сорбционными растворами. При более высоких концентрациях протекает процесс конденсации адсорбционных растворов исследуемых ПАВ в макропорах и на внешней поверхности частиц магнетита, что вызывает рост изотерм адсорбции.

При адсорбции ПАВ из циклогексана (рисунк) при определенной концентрации (для олеиновой кислоты при 10 ммоль/л, для линолевой при 14 ммоль/л, для линоленовой при 25 ммоль/л) происходит пептизация системы. Под воздействием ПАВ идет разрушение агрегатов магнетита (эффект Ребиндера). В результате мельчайшие частицы магнетита не осаждаются магнитным полем и определение равновесной концентрации методом ИК-спектроскопии становится невозмож-

ным. С другой стороны, начало пептизации при данных концентрациях говорит о сильном взаимодействии между адсорбатом и адсорбентом.

Из рисунка видно, что порядок расположения изотерм адсорбции–десорбции кислот – олеиновая, линолевая, линоленовая из циклогексана изменяется на противоположный в гептане. Это связано с тем, что использованные растворители имеют различную сольватирующую способность по отношению к исследованным жирным кислотам и поверхности адсорбента, а сами кислоты – различную энергию межмолекулярного взаимодействия. С другой стороны, на адсорбцию на полярных поверхностях существенное влияние оказывает растворитель, в особенности, если адсорбатом является соединение, содержащее полярные группы, вследствие чего происходит конкуренция с растворителем за адсорбционные центры адсорбента [13].

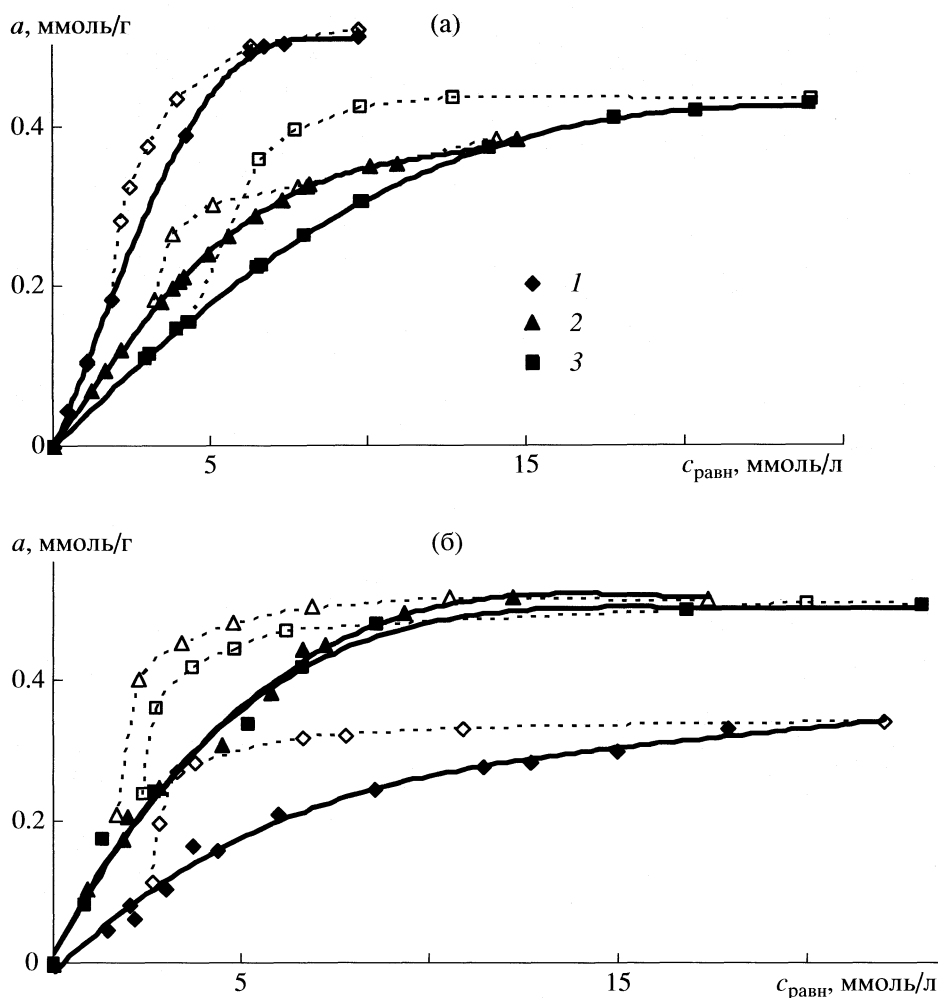
Величина предельной адсорбции из циклогексана и характеристическая энергия возрастают в ряду ПАВ: линоленовая, линолевая, олеиновая кислота. Данный вид зависимости совпадает с полученной ранее зависимостью параметров при адсорбции исследованных жирных кислот из гексана [3, 4]. При адсорбции из гептана величины указанных параметров убывают.

Для линолевой и линоленовой кислот значения соответствующих параметров адсорбции в микропорах из разных растворителей достаточно близки, что связано с влиянием большего по сравнению с олеиновой кислотой количества двойных связей в молекуле.

Для получения величин десорбции использовали уравнение (1). За исходную концентрацию брали концентрацию ПАВ после добавления чистого растворителя, а равновесные концентрации определяли ИК-спектроскопическим методом.

Десорбция в подобных системах ранее не изучалась и поэтому интерпретация экспериментальных результатов затруднительна. Изотермы десорбции для всех систем имеют петлю гистерезиса. Характер кривых десорбции подобен десорбции газов на пористых поверхностях, где тип петли гистерезиса связывается с определенным типом пористой структуры. По данной классификации [14], характер петли гистерезиса указывает на наличие щелевидных микропор и мезопор частиц.

Таким образом, исследованы закономерности процессов адсорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот на магнетите из циклогексана и гептана. Получены изотермы адсорбции–десорбции поверхностно-активных веществ. Рассчитаны основные характеристики адсорбционного процесса исследуемых кислот. Заполнение поверхности адсорбента в области малых концентраций проходит по механизму объемного заполнения микропор, с последующей адсорбцией ад-



Изотермы адсорбции – десорбции олеиновой (1), линолевой (2), линоленовой (3) кислот из растворов циклогексана (а) и гептана (б) на поверхности магнетита при 298.15 К (темные точки – изотерма адсорбции, светлые точки – изотерма десорбции).

сорбата в макропорах и на внешней поверхности адсорбента. Влияние растворителя наиболее сильно проявляется при адсорбции олеиновой кислоты и уменьшается с ростом числа двойных связей в молекуле жирной кислоты. При переходе от циклогексана к гептану порядок изотерм адсорбции исследованных жирных кислот меняется на противоположный вследствие влияния растворителя. Гептан в большей степени препятствует молекулам адсорбата взаимодействовать с поверхностью магнетита. Изотермы десорбции изученных систем имеют петлю гистерезиса, характерную для микропористых структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”: подпрограмма “Создание но-

вых конструктивных и функциональных материалов на базе нанотехнологий” и Грантом Президента РФ № МК-1850.2007.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рамазанова А.Г. Адсорбция поверхностно-активных веществ из органических растворителей и воды на поверхности магнетита: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2000.
2. Блинов А.В. Термодинамика адсорбции олеата натрия, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из воды, четыреххлористого углерода и гексана на высокодисперсном магнетите. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2004.
3. Королев В.В., Рамазанова А.Г., Балмасова О.В. и др. // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 6. С. 779.

4. *Королев В.В., А.В., Рамазанова А.Г., Блинов А.В. и др.* // Там же. 2004. Т. 66. № 6. С. 784.
5. *Королев В.В., Завадский А.Е., Балмасова О.В., Яшкова В.И.* // Докл. АН. 1998. Т. 361. № 3. С. 362.
6. *Рамазанова А.Г., Королев В.В., Иванов Е.В.* // Коллоидн. журнал. 2006. Т. 68. № 6. С. 829.
7. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия, 1974. 408 с.
8. *Королев В.В., Рамазанова А.Г., Блинов А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 11. С. 1888.
9. *Королев В.В., Яшкова В.И., Балмасова О.В. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Вып. 43. № 5. С. 124.
10. *Дубинин М.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 1. С. 9.
11. *Дубинин М.М.* // Докл. АН СССР. 1952. Т. 84. № 3. С. 539.
12. *Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1990. 487 с.
13. *Бартницкий А.Е., Клименко Н.А., Кожанов В.А.* // Коллоидн. журнал. 1990. Т. 52. № 5. С. 948.
14. *Карнаухов А.П.* Адсорбция текстуры дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723; 542.06; 542.81

УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2009 г. О. Н. Шорникова, Е. В. Коган, Н. Е. Сорокина, В. В. Авдеев

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

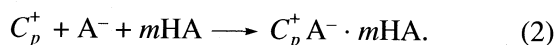
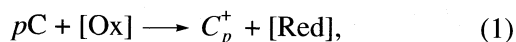
E-mail: shornikova@inumin.ru

Поступила в редакцию 07.05.2008 г.

Методом низкотемпературной адсорбции азота изучены удельная поверхность и превращения пористой структуры в углеродных материалах на основе графита. Установлено, что пенографит и графитовая фольга отличаются развитой, по сравнению с исходным графитом, удельной поверхностью (до 90 м²/г) и пористой структурой, образованной целевидными мезопорами с характерным радиусом ~20 Å. Впервые показано определяющее влияние способа синтеза на адсорбционные свойства материалов.

Среди аллотропных модификаций углерода особое место занимает графит, который выступает двумерной решеткой хозяина для различных атомов, молекул, ионов в интеркалированных соединениях графита (ИСГ). Благодаря амфотерным свойствам графит образует донорные (с щелочными и щелочно-земельными металлами) и акцепторные (с кислотными оксидами, хлоридами металлов, галогенами, кислотами Бренстеда и т.д.) ИСГ [1]. Наибольший практический интерес представляют бинарные соединения акцепторного типа с серной или азотной кислотами, так называемые бисульфат и нитрат графита, занимающие ключевое положение в технологии окисленного графита и пенографита [2, 3].

Для образования ИСГ необходимо протекание двух параллельных реакций: окисления графитовой матрицы с образованием макрокатиона и интеркалирования аниона, сольватированного нейтральными молекулами кислоты [1].



Образование макрокатиона может происходить как в присутствии сильных химических окислителей (в том числе ~100% HNO₃ и HClO₄, являющихся самовнедряющимися кислотами), так и под действием электрического тока, который позволяет контролировать глубину окисления графитовой матрицы [4].

ИСГ с кислотами Бренстеда под действием воды разлагаются с образованием интеркалированного графита (ИГ) – нестехиометрического аддукта, содержащего поверхностные функциональные группы, остаточную кислоту и воду на дефектах графитовой матрицы и в межкристаллитных областях [2]. Уникальной особенностью ИСГ и окис-

ленного графита является способность вспениваться (многократно расширяться вдоль оси *c*) с образованием пенографита при нагреве до 600–1000°C в режиме термического удара [3].

Пенографит (ПГ) представляет собой низкоплотный углеродный материал, в котором свойства исходного графита дополнены низкой теплопроводностью и способностью прессоваться без связующих компонентов в изделия, в частности в графитовую фольгу (ГФ), разной плотности [5]. Варьируя плотность прессования пенографита можно создавать материалы с различной газопроницаемостью, тепло- и электропроводностью. В ряде работ показано, что для пенографита характерно наличие микро-, мезо- и макропор, причем последние наиболее многочисленны [6, 7]. Развитая пористая структура позволяет рассматривать ПГ как перспективный сорбент тяжелых масел и нефтепродуктов [8].

Несмотря на высокий научный и практический интерес к графиту и его соединениям, удельная поверхность и пористая структура графитовых материалов недостаточно изучены: нет данных о влиянии способа синтеза на эти характеристики, хотя известно, что, например, насыпная плотность пенографита в существенной степени определяется степенью окисления графитовой матрицы в ИСГ и ИГ.

Поэтому целью настоящего исследования являлось изучение удельной поверхности и пористой структуры материалов в ряду графит → ИГ → ПГ → ГФ, а также оценка влияния условий синтеза на исследуемые параметры.

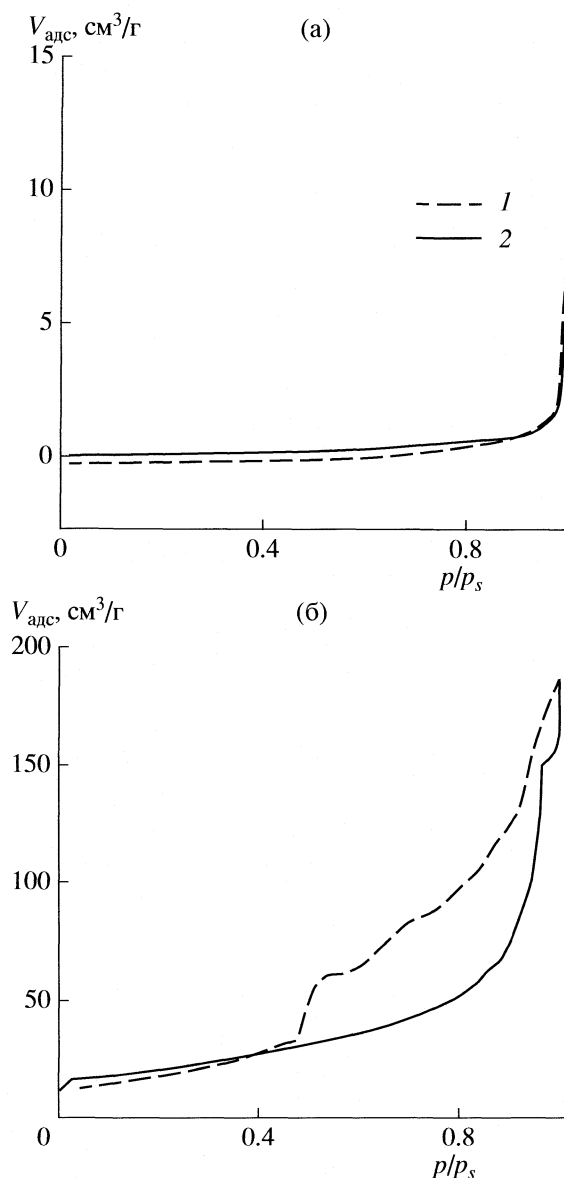


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота на графите (а) и графитовой фольге плотностью 1 г/см³ (б); 1 – ветвь адсорбции, 2 – ветвь десорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования являлись природный дисперсный графит (содержание углерода – 99.9%, межслоевое расстояние – 3.35 Å, основная фракция – 200–300 мкм), интеркалированный графит двух типов, пенографит и графитовая фольга.

Интеркалированный графит первого типа (ИГ1) получен химическим способом – гидролизом нитрата графита. Для синтеза ИГ второго типа (ИГ2) использовали электрохимическое окисление графита в 58% HNO_3 ($Q = 1000$ Кл/г, $I =$

$= 200$ мА). Термической обработкой при 900°C получен пенографит двух типов (ПГ1 и ПГ2) с насыпной плотностью 1.5–2.0 г/л. Прессование пенографита в графитовую фольгу (ГФ1 и ГФ2) с плотностью 0.3 и 1.0 г/см³ осуществляли на специальном оборудовании [5].

Методы измерения и расчета

Изучение удельной поверхности и пористости образцов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на стандартном волюмометрическом оборудовании Sorptomatic 1990 фирмы Thermo Electron Corporation. Для исследованных углеродных материалов получены изотермы адсорбции–десорбции азота в интервале относительных давлений p/p_s от 0 до 1 при 77 К.

Удельная поверхность образцов ($S_{уд}$) рассчитывалась по методу БЭТ из изотермы адсорбции в интервале относительных давлений 0.05–0.30. Объемы микропор ($V_{ми}$) в исследованных материалах оценивались методом Horvath–Kawazoe (Н–К) [9] в интервале p/p_s от 0 до 0.35. По десорбционной ветви изотермы адсорбции в интервале давлений 0.30–0.95 рассчитывали объемы мезопор ($V_{ме}$) и их распределение по размерам (PSD) методом Dollimore–Heal (D–H) [10]. В обоих методах D–H лежит модельное представление о цилиндрической форме пор. В связи с тем, что для графитовых материалов характерны преимущественно щелевидные поры, рассмотренные методы расчета применялись только для сравнительной оценки пористой структуры различных образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходный и окисленный графит являются непористыми кристаллическими веществами с малой удельной поверхностью, о чем свидетельствует вид изотермы адсорбции азота (рис. 1а). Величина удельной поверхности природного графита составляет 0.6 м²/г, что хорошо согласуется с литературными данными [11]. На стадии формирования интеркалированного графита наблюдается увеличение удельной поверхности в ~ 5 раз, что, по-видимому, связано с ростом числа дефектов.

Совершенно иную картину демонстрируют изотермы адсорбции–десорбции азота на пенографите и графитовой фольге, вид которых свидетельствует о наличии развитой пористой структуры в этих материалах. Полученный результат, согласуется с разницей в насыпной (кажущейся) и рентгеновской плотности, которые составляют 0.0015–0.0020 и 2.2 г/см³ соответственно и указывают на значительное число открытых и

закрытых пор, а также дефектов графитовой матрицы.

Несмотря на имеющиеся отличия, полученные изотермы относятся к одному IV типу по современной классификации [12]. После незначительного подъема в начальной области на адсорбционной ветви наблюдается медленный рост величин сорбции с увеличением относительного давления адсорбтива, а в области давлений, близкой к давлению насыщения, адсорбция резко возрастает, и кривая асимптотически приближается к $p/p_s = 1$ (рис. 16). На графиках наблюдается отчетливо выраженный гистерезис, что указывает на значительный объем мезопор, в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. Петли гистерезиса по классификации IUPAC могут быть отнесены к типу H3, характерному для материалов со щелевидной формой пор.

Следует отметить, что предельные величины сорбции, значения удельных поверхностей и объемов пор для образцов, полученных электрохимическим окислением, в 2–3 раза превосходят аналогичные значения для материалов из химически окисленного графита. Удельная поверхность ПГ1 составляет $45 \text{ м}^2/\text{г}$, что почти в 2 раза меньше, чем для ПГ2. Таким образом, более глубокое окисление графитовой матрицы, имеющее место в случае анодного окисления графита в азотной кислоте, способствует формированию более развитой пористой структуры на стадии образования пенографита и, следовательно, графитовой фольги.

Прессование пенографита сопровождается уменьшением его удельной поверхности (рис. 2), причем в случае ПГ2 наблюдаемый эффект выражен в меньшей степени. Основываясь на литературных данных [6, 7] и полученных результатах, можно предположить, что поскольку объем микропор в образцах невелик (не превышает $0.05 \text{ см}^3/\text{г}$), то основной вклад в значение удельной поверхности вносят мезопоры, объем которых практически не зависит от плотности (таблица). Кроме того, мезопористая структура в электрохимическом пенографите более развита по сравнению с ПГ1, чем и объясняются более высокие значения удельной поверхности для графитовой фольги второго типа.

На десорбционной ветви изотерм графитовых фольг в области относительных давлений от 0.45 до 0.50 наблюдается резкий излом (рис. 16). Подобное явление может объясняться формированием в процессе уплотнения более однородной мезопористой структуры. Практически одновременное опорожнение значительного объема мезопор в ходе десорбции приводит к резкому паде-

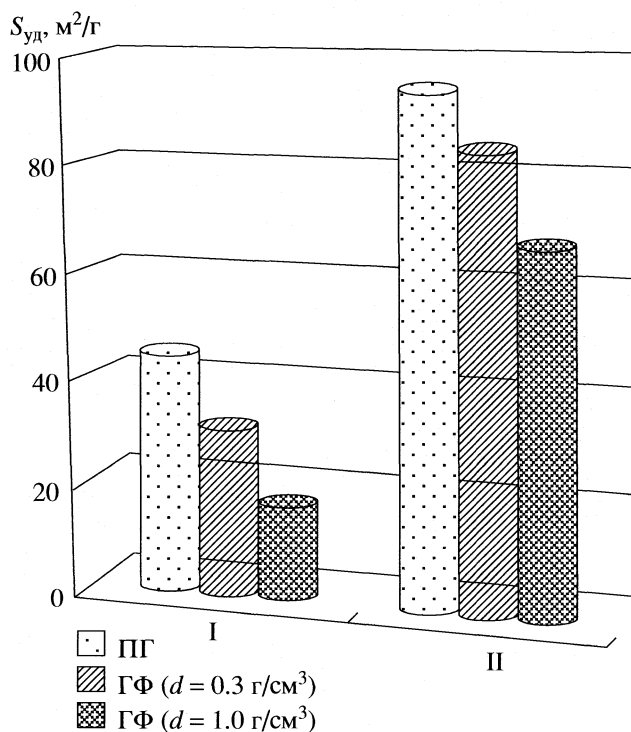


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности пенографитов от их плотности при различных способах синтеза: I – химический, II – электрохимический.

нию десорбционной ветви в узком интервале относительных давлений, что подтверждается характером распределения мезопор по размерам (рис. 3).

На дифференциальных кривых распределения мезопор по размерам для пенографитов обоих типов наблюдается несколько максимумов, что свидетельствует о наличии в образцах нескольких групп

Удельная поверхность и пористая структура пенографитов и графитовых фольг

Образец	$d, \text{ г/см}^3$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{ми}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$r, \text{ Å}$
ПГ1	0.0020	45 ± 2	0.02	0.1 ± 0.02	22 ± 1
ГФ1	0.3	31 ± 2	0.02	0.1 ± 0.02	20 ± 1
	1	17 ± 2	0.01	0.1 ± 0.02	20 ± 1
ПГ2	0.0015	92 ± 3	0.05	0.3 ± 0.03	19 ± 1
ГФ2	0.3	84 ± 3	0.05	0.3 ± 0.03	20 ± 1
	1	68 ± 3	0.03	0.3 ± 0.03	20 ± 1

Примечание. Для пенографитов приведена насыпная плотность, определяемая как отношение массы пенографита к его объему. В последней колонке приводится характерный размер мезопор.

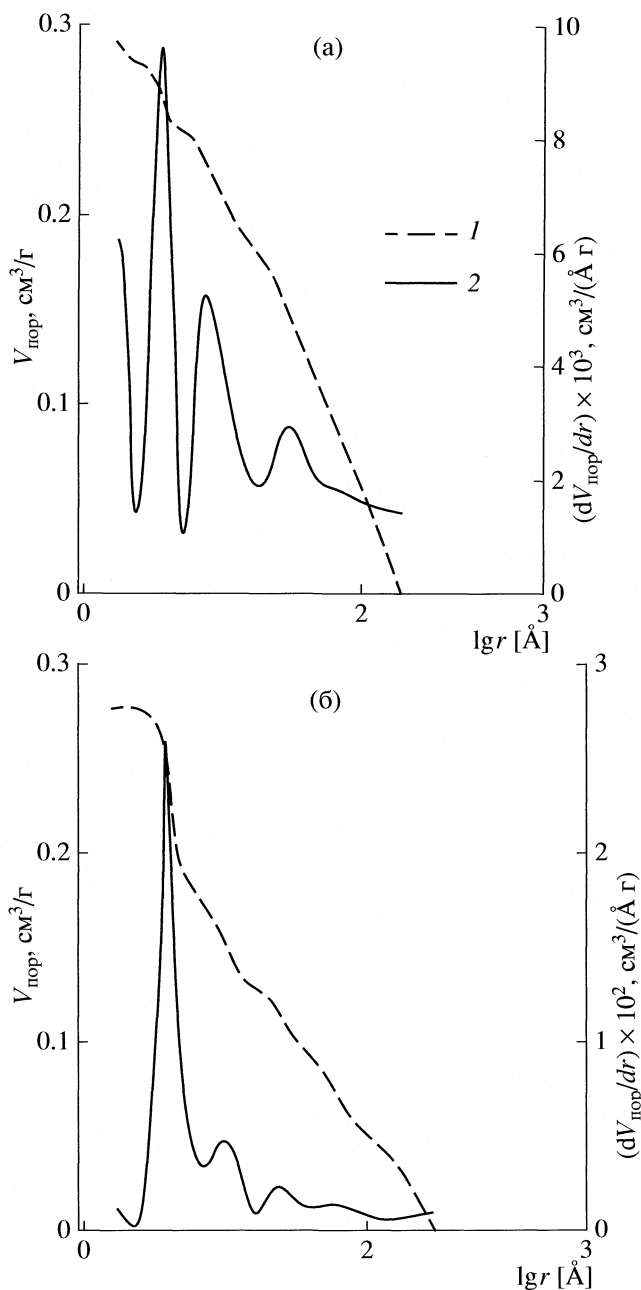


Рис. 3. Кривые распределения мезопор по радиусам в ПГ2 (а) и ГФ2 (б); 1 – интегральная кривая, 2 – дифференциальная кривая.

пор в различных интервалах радиусов (рис. 3а). В то время как PSD для графитовой фольги ($d = 1 \text{ г/см}^3$) можно считать практически однородным: на диф-

ференциальной кривой отчетливо выражен только один максимум, соответствующий наиболее характерному радиусу пор (рис. 3б). При расчете методом Д–Н он составил $\sim 20 \text{ Å}$. Следует отметить, что пик в области радиусов от 19 до 21 Å наблюдается на дифференциальных кривых распределения пенографитов и графитовых фольг независимо от их плотности и метода получения.

Таким образом, в настоящей работе исследована удельная поверхность и пористая структура материалов на основе графита. Установлено, что формирование мезопористой структуры происходит при переходе интеркалированного графита в пенографит. Показано, что пенографит и графитовая фольга, полученные электрохимическим способом, обладают значительно более развитой удельной поверхностью и пористой структурой. Прессование пенографита сопровождается появлением более однородной мезопористой структуры. Для всех исследованных материалов характерны щелевидные поры, характерный размер которых в приближении метода Dollimore-Heal составляет $\sim 20 \text{ Å}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung D.D.L. // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 1475.
2. Schilling B. // Kunstst. Plast Eur. 1997. V. 87. P. 16.
3. Inagaki M. // Carbon. 1967. V. 5. № 3. P. 317.
4. Skat D., Edwards J.K. // Synth. Met. 1992. V. 46. P. 137.
5. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. // J. Phys. Chem. Sol. 2006. V. 67. P. 1202.
6. Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. // Prog. in Mater. Sci. 2005. V. 50. № 1. P. 93.
7. Inagaki M., Suwa T. // Carbon. 2001. V. 39. P. 915.
8. Toyoda M., Inagaki M. // Ibid. 2000. V. 38. P. 199.
9. Horvath G., Kawazoe K. // J. Chem. Eng. Jap. 1983. V. 16. № 6. P. 470.
10. Dollimore D., Heal G.R. // J. Appl. Chem. 1964. V. 14. P. 109.
11. Ubbelohde A.R., Lewis F.H. Graphite and Its Crystal Compounds. Oxford: Clarendon Press, 1960. 230.
12. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.49

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ИОНИТА В СИСТЕМЕ ГЛИЦИН–НИТРАТ НИКЕЛЯ–ИОНИТ АНКБ-35 В ИНТЕРВАЛЕ 298–338 К

© 2009 г. А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, М. В. Енютина

Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: inorganic_033@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

Исследованы процессы комплексообразования и ионного обмена в системе глицин – ион никеля (II) – полиамфолит АНКБ-35. Установлен состав комплексных ионов, сорбируемых ионитом, вычислены равновесные характеристики их сорбции при различных температурах.

При изучении процессов, в системах, где происходит конкуренция за ионы металла между ионитом и лигандами, присутствующими в растворе (например, анионами аминокислот), необходимо иметь представление о структуре и устойчивости соединений, образующихся в фазе ионита. Для количественного описания сорбционных процессов целесообразно привлечение термодинамических характеристик ионного обмена и комплексообразования.

Представления о процессах, происходящих в таких системах, могут быть использованы при решении различных практических задач: селективного разделения переходных металлов, выделения редкоземельных элементов, разделения и извлечения аминокислот. Особое значение имеет возможность использования хелатообразующих ионитов, насыщенных ионами переходных металлов, для создания новых типов эффективных катализаторов, применяемых при синтезе химических веществ.

В данной работе исследовано взаимодействие хелатообразующего ионита АНКБ-35 с растворами аминокислотных комплексов никеля (II).

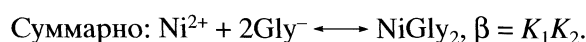
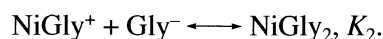
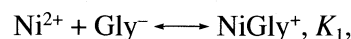
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в данной работе амфолит АНКБ-35 является полифункциональным. Основными группами ионита являются иминодиуксусные ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$), также в небольшом количестве он содержит глициновые и аминогруппы. Все они способны выступать в качестве лигандов в процессах комплексообразования. Отношение концентрации карбоксильных групп к суммарной концентрации азота в ионите составляет 1.74 [1]. Подготовка ионита для исследований проводилась по стандартным методикам [2], после чего он переводился в Na-форму.

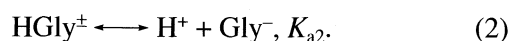
Для проведения экспериментов использовался нитрат никеля (II) и глицин (Gly) марки “х. ч.”. Концентрацию соли никеля (II) устанавливали комплексонометрическим титрованием. Растворы аминокислот готовили по точной навеске. Сорбционные исследования проводили в статических условиях при температуре 298, 318 и 338 К. Растворы, из которых происходила сорбция имели pH 11, который создавался добавлением NaOH; соотношение $\text{Ni}^{2+}:\text{Gly}$ составляло 1:5.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для систем, содержащих в качестве лиганда анионы глицина в растворе возможно протекание следующих реакций, характеризующихся соответствующими константами равновесия:



При рассмотрении реакций комплексообразования в растворе необходимо учитывать протолитические реакции аминокислоты:



Выражения для констант устойчивости комплексов имеют вид:

$$K'_1 = K_1/\alpha, \quad K'_2 = K_2/\alpha, \quad \beta' = \beta/\alpha^2,$$

$$\text{где } \alpha = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a1}}.$$

Также, необходимо рассмотреть равновесие:



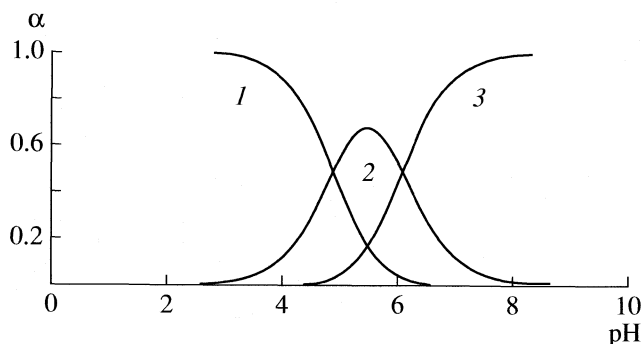
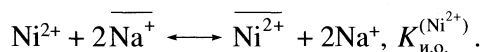


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения частиц α в системе Ni^{2+} – глицин в зависимости от pH: 1 – Ni^{2+} , 2 – NiGly^+ , 3 – NiGly_2^- .

Диаграмма долевого распределения частиц (рис. 1), построенная с учетом реакций (1)–(3), показывает, что в условиях опыта (при pH 11, $pK_{a1} = 2.35$, $pK_{a2} = 9.78$ и $\lg K_{\text{гк}} = 4.60$) в растворе преимущественно находятся частицы NiGly_2^- . Содержание ионов NiOH^+ даже при минимальной концентрации глицина в исследуемых растворах ничтожно мало.

Представим ионный обмен Ni^{2+} без учета комплексообразования в растворе и ионите:

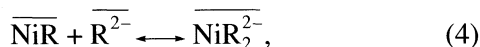
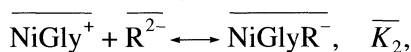


Черта сверху обозначает фазу ионита.

Рассмотрим ионный обмен комплексного иона NiGly^+ без учета комплексообразования в растворе и ионите:



Для образования комплексов в фазе ионита без учета комплексообразования в растворе и ионного обмена:

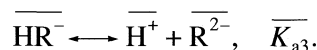
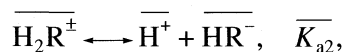
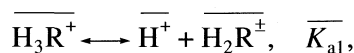


где R – иминодиуксусная группа ионита.

В ИК-спектре никелевой формы АНКБ–35 наблюдается полоса поглощения $\sim 2600 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии молекул воды в координационно-связанном состоянии. В ИК-спектре натриевой формы эта полоса отсутствует. Таким образом, можно предположить, что протекание реакций (4) и (5) в исследуемой системе маловероятно, поскольку в противном случае все коорди-

национные места металла были бы заняты функциональными группами ионита [3].

С учетом протолитических реакций функциональных групп ионита:



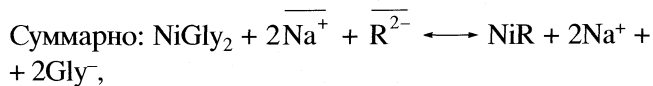
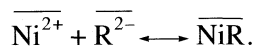
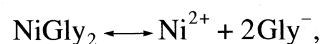
Константы образования комплексов в ионите имеют вид:

$$K'_1 = \overline{K}_1/\alpha, \quad K'_2 = \overline{K}_2/\alpha,$$

$$\text{где } \bar{\alpha} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a3}K_{a2}K_{a1}}.$$

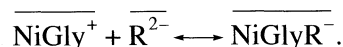
Реакции протонирования функциональных групп ионита не играют значительной роли во взаимодействиях, проходящих в данных системах, поскольку условия опыта (перевод ионита в Na^+ -форму проводили щелочью, с последующим вымыванием ее избытка водой до pH 11, а также исходный pH 11 раствора комплекса; в ходе эксперимента не наблюдается изменения pH, $p\overline{K}_{a1} = 3.7$, $p\overline{K}_{a2} = 5.6$, $p\overline{K}_{a3} = 9.9$) позволяют предполагать, что ионит находится в полностью депротонированной форме.

С учетом этих условий, полную диссоциацию комплексов NiGly_2^- , с последующим ионным обменом Ni^{2+} и комплексообразованием в ионите можно записать в виде:

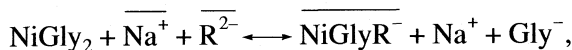


$$K'_{\text{и.о.}}^{(\text{Ni}^{2+})} = K'_1 K_{\text{и.о.}}^{(\text{Ni}^{2+})} / \beta'.$$

Рассмотрим частичную диссоциацию комплексов NiGly_2^- , с последующим ионным обменом NiGly^+ и комплексообразованием в ионите:



Суммарно:



$$K_{\text{и.о.}}'(\text{NiGly}^+) = \frac{\overline{K}_2' K_{\text{и.о.}}'(\text{NiGly}^+)}{K_2'}.$$

Экспериментально можно определить только константы равновесия суммарных реакций $K_{\text{и.о.}}'(\text{Ni}^{2+})$ и $K_{\text{и.о.}}'(\text{NiGly}^+)$. Для этого надо знать, по какому из возможных путей – с отщеплением одного или двух анионов аминокислоты протекают процессы в исследуемых системах, и соответственно, состав иона, участвующего в процессе обмена.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции ионов никеля из растворов их комплексов с глицином при 298, 318 и 338 К представлены на рис. 2. Сравнение данных зависимостей с изотермами сорбции Ni^{2+} из раствора нитрата показывает, что в результате конкуренции функциональных групп и анионов глицина за ионы металла происходит снижение сорбционной емкости ионита.

Повышение температуры приводит к увеличению концентрации ионов никеля в фазе ионита при сопоставимых концентрациях в растворе.

Все полученные зависимости имеют обычный вид изотермы сорбции Ленгмюра. Отсутствие перегибов на изотермах сорбции свидетельствует о том, что поглощение ионов никеля протекает главным образом за счет взаимодействия их с функциональными группами ионита. Вклад в сорбцию ионов металла за счет необменных взаимодействий незначителен.

Представление изотерм в координатах, предложенных Кокотовым, позволяет по виду зависимости

$$c_R = f(P^{[z_A]/[z_B]}),$$

где c_R – концентрация сорбированного иона в ионите, а P – коэффициент распределения, определить соотношение зарядов входящего в ионит (z_B) и выходящего из ионита в раствор (z_A) ионов [4]. Зная заряд иона, который находился в ионите изначально, можно найти заряд сорбируемого иона.

При построении данных зависимостей для различных значений z_B , с помощью ЭВМ установлено, что коэффициент корреляции имеет более высокое значение, следовательно, изотермы описываются более точно, при величине $z_B = 1$. Уравнения, описывающие данные зависимости и коэффициенты корреляции R^2 приведены в табл. 1.

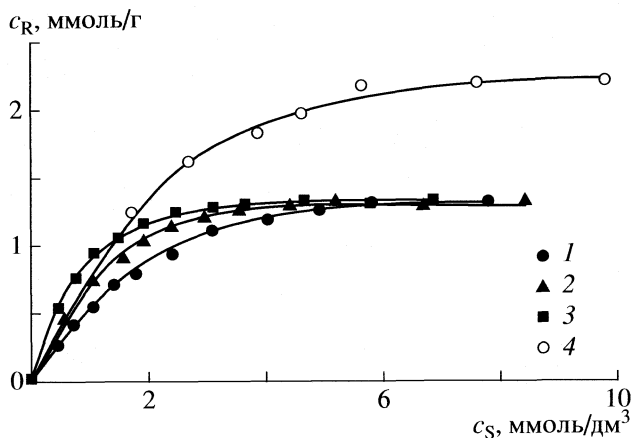
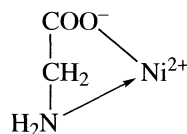


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Ni^{2+} ионитом АНКБ-35 из растворов; 1, 2 и 3 – NiGly_2 при 298, 318 и 338 К соответственно, 4 – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при 298 К; c_R и c_S – равновесные концентрации ионов никеля в ионите и растворе.

Вид зависимостей $c_R = f(P^{[z_A]/[z_B]})$, состоящих из одного линейного участка свидетельствует о постоянстве механизма связывания комплексных ионов в исследованном промежутке степеней заполнения ионита. Из этого следует, во-первых – полифункциональность АНКБ-35 не влияет на процесс сорбции комплексных ионов, в их связывании участвуют функциональные группы одного типа; во-вторых, можно предположить, что в исследованных системах происходит обмен иона Na^+ на однозарядный комплексный ион NiGly^+ . Предполагаемая структура этого иона:



Вычисление констант обмена проводили по формуле:

$$K_{\text{и.о.}}'(\text{NiGly}^+) = \tilde{K}_{\text{и.о.}}'(\text{NiGly}^+) (\varphi_1/\varphi_2),$$

Таблица 1. Уравнения зависимостей $c_R = -ax + b$ (I) и коэффициенты корреляции R^2

T, K	$x = P$			$x = P^{1/2}$		
	a	b	R^2	a	b	R^2
298	2.9444	2.033	0.962	4.2856	3.5798	0.951
318	1.578	1.799	0.942	2.3559	2.6664	0.916
338	0.9786	1.689	0.970	1.6079	2.326	0.946

Таблица 2. Термодинамические характеристики ионного обмена NiGly⁺ с ионитом АНКБ-35 (K – константа обмена)

T, K	K	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	$T\Delta S^\circ$, кДж/моль
298	26.2 ± 0.3	8.09	24.86
318	39.5 ± 0.8	9.72	26.49
338	58.4 ± 1.4	11.43	28.20

Примечание. Величина $\Delta H^\circ = 16.77$ кДж/моль.

где $\tilde{K}_{и.о.}^{(NiGly^+)}$ – кажущаяся константа обмена ионов NiGly⁺, $\bar{\phi}_1$ и $\bar{\phi}_2$ – коэффициенты активности резинатов, вычисляемые по формулам Солдатова [5].

Полученные константы обмена позволили вычислить равновесные характеристики ионного обмена комплексных ионов на АНКБ-35 (табл. 2). Из данных табл. 2 следует, что энергия Гиббса ΔG° обмена отрицательна, т.е. процессы в системе являются самопроизвольными. Увеличение температуры приводит к росту абсолютного значения ΔG° . Отмеченная закономерность связана с тем, что при повышении температуры уменьшаются энергетические затраты системы на разрушение

сольватов функциональных групп и вытеснение низкомолекулярных лигандов из координационной сферы металла, а также с возрастанием гибкости полимерной сетки.

Таким образом, установлено, что конкуренция анионов глицина и функциональных групп ионита за ионы комплексообразователя приводит к снижению сорбционной емкости АНКБ-35 по ионам никеля. Это связано с тем, что никель входит в ионит не в виде иона Ni²⁺, а в составе комплексного иона NiGly⁺.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкутина И.В. // Химия. Теория и технология. Воронеж: ВГУ, 1999. Вып. 1. С. 125.
2. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Я. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280 с.
3. Астапов А.В. Комплексообразование анионов глицина и глутаминовой кислоты с ионами Cu(II) и Ni(II) на полиамфолите АНКБ-35: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2004. 132 с.
4. Кокотов Ю.А. // Термодинамика ионного обмена. Минск: Наука и техника, 1968. С. 92.
5. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 224 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОНКУРИРУЮЩЕГО ИОНА-ВЫТЕСНИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2009 г. О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева

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

E-mail: lubovfirsova@mail.ru

Поступила в редакцию 29.05.2008 г.

Исследовано разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) методом вытеснительной комплексобразовательной хроматографии для случая S-образной изотермы вытеснителя с вытесняемыми элементами. Установлено, что проникающие в зону РЗЭ ионы натрия, являясь конкурирующими ионами, замедляют процессы ионного обмена РЗЭ тем в большей степени, чем больше вытеснителя проникает в зону разделяемых элементов.

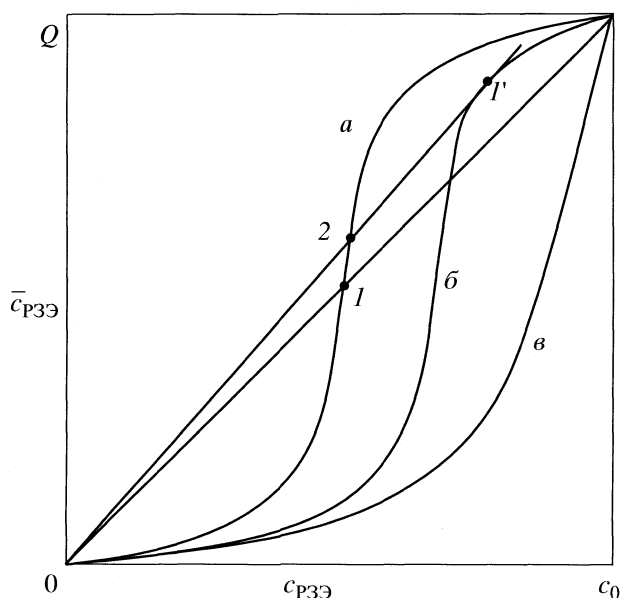
Известно, что при разделении редкоземельных элементов (РЗЭ) методом вытеснительной комплексобразовательной хроматографии с использованием элюентов, содержащих комплексоны, ион-вытеснитель (натрий) проникает в зону разделяемых элементов вследствие S-образной изотермы ионного обмена [1, 2]. Одновременно с этим в работе [3] показано, что в случае вогнутой изотермы удерживающего иона с вытеснителем (рисунок, кривая *в*) концентрация РЗЭ в обеих фазах определяется точкой пересечения 1 изотермы РЗЭ–Na (кривая *а*) с диагональю изотермы. В случае S-образной изотермы удерживающего иона с вытеснителем (кривая *б*) концентрация РЗЭ определяется точкой пересечения 2 изотермы РЗЭ–Na с касательной к изотерме удерживающего иона с вытеснителем – точка 1'. Проникающие в зону РЗЭ ионы натрия являются конкурирующими ионами по отношению к разделяемым элементам. Поэтому в данной работе изучали влияние конкурирующего иона, а именно его относительного содержания, на эффективность разделения РЗЭ в зависимости от состава элюента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по разделению No и Eu проводили в термостатированной стеклянной колонке, заполненной сульфокатионитом КУ-2 зернением 125–250 мкм в водородной или цинковой форме при 70°C. Элюент пропускали через колонку со скоростью 4 мл/(мин см²). Концентрации гольмия определяли спектрофотометрически, а концентрации европия и натрия – радиометрически по измерению γ -активности с использованием ради-

онуклидов ¹⁵⁴,¹⁵⁵Eu и ²²Na. Составы применяемых элюентов приведены в таблице. Относительное содержание РЗЭ в жидкой фазе определяли как отношение концентрации РЗЭ к сумме концентраций РЗЭ, натрия и ионов водорода.

Количественной характеристикой эффективности разделения служило приведенное значение высоты, эквивалентной теоретической тарелке, которое определялось из кривой элюирования по



Изотермы ионного обмена РЗЭ–Na (*а*), Zn–Na (*б*), H–Na (*в*); $c_{\text{РЗЭ}}$ – концентрация РЗЭ в растворе, моль/л; $\bar{c}_{\text{РЗЭ}}$ – концентрация РЗЭ в смоле, г-экв/л; c_0 – исходная концентрация вытеснителя в элюенте, моль/л; Q – емкость смолы, г-экв/л.

Состав водной фазы и ВЭТТ при разделении гольмия и европия на одной колонне растворами ДТПА и ДТПА с добавками цитрата на катионите в водородной и цинковой формах

Состав элюента		Удерживающий ион	Состав элюата				Относительное содержание РЗЭ в жидкой фазе, %		h^* , см
ДТПА, моль/л	Cit, моль/л		$c_{\text{Na}} \times 10^2$ (в зоне РЗЭ), моль/л		$c_{\text{РЗЭ}} \times 10^2$, моль/л				
			Ho	Eu	Ho	Eu	Ho	Eu	
0.025	—	H ⁺	2.4	2.6	1.51	1.55	59.4	59.2	5.7
		Zn ²⁺	1.7	2.3	1.82	1.46	67.5	62.8	3.0
0.05	—	H ⁺	—	—	3.4	3.3	—	—	10.6
		Zn ²⁺	—	—	—	—	—	—	5.3
0.025	0.01	H ⁺	3.4	3.8	2.26	2.20	62.6	60.9	3.0
		Zn ²⁺	3.4	3.5	2.28	2.25	63.2	62.3	4.0
0.025	0.025	H ⁺	—	—	3.13	3.10	61.2	61.0	6.0

уравнению, выведенному Тремийоном из общей теории тарелок [4]:

$$h^* = \frac{\text{ВЭТТ}}{\lg \alpha} = \frac{\Delta l}{\lg(c_A/c_B)}, \quad (1)$$

где α – коэффициент разделения элементов А и В; c_A , c_B – концентрации разделяемых элементов на кривой элюирования на расстоянии Δl от середины фронта (где $c_A = c_B$); Δl определяется из уравнения:

$$\Delta l = c_0 \Delta V / s(Q + \varepsilon c_0), \quad (2)$$

где c_0 – концентрация вытеснителя в элюенте, Q – объемная емкость ионита, s – площадь поперечного сечения колонки, ΔV – объем раствора, соответствующий длине Δl , ε – доля, занимаемая жидкой фазой в колонке (обычно 0.35).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты разделения гольмия и европия на катионите КУ-2 в водородной и цинковой формах с использованием растворов солей диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА), а также ДТПА с добавками цитрата (Cit) приведены в таблице. Как следует из приведенных данных, при использовании катионита в Zn²⁺-форме ВЭТТ в 2 раза ниже, чем на катионите в H⁺-форме для разных концентраций ДТПА. При разделении Ho и Eu на катионите КУ-2 в Zn²⁺-форме, элюаты характеризуются большими концентрациями РЗЭ в обеих фазах (точка 2 на изотерме ионного обмена) по сравнению с водородной формой (точка 1 на изотерме ионного обмена) и соответственно меньшими концентрациями натрия, что приводит к более эффективному разделению.

Кроме того, концентрации РЗЭ и натрия в элюатах могут изменяться при изменении состава элюента. Так, с ростом концентрации цитрата в элюенте в элюате увеличиваются концентрации РЗЭ. При использовании ДТПА с концентрацией 0.025 моль/л величина заполнения обеих фаз ионами РЗЭ проходит через максимум при концентрации цитрата в элюенте 0.01 моль/л. Данный максимум соответствует минимуму значения ВЭТТ/ $\lg \alpha$, аналогично тому, как это наблюдалось в работе [5] при разделении Nd и Pr растворами ДТПА с добавками ацетата натрия. При использовании катионита в Zn²⁺-форме присутствие лимонной кислоты в растворе ДТПА, наоборот, уменьшает заполнение обеих фаз ионами РЗЭ и, как следствие, наблюдается даже некоторое увеличение ВЭТТ/ $\lg \alpha$. Таким образом, конкурирующие ионы вытеснителя замедляют процессы ионного обмена РЗЭ тем в большей степени, чем больше вытеснителя проникает в зону разделяемых элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagivara Z., Oki H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 1. P. 291.
2. Назаров П.П., Шентунов В.Н., Маслова Г.Б., Чмутов К.В. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 5. С. 1161.
3. Белов В.В., Калинин А.И., Назаров П.П. // Там же. 1978. Т. 52. № 8. С. 2116.
4. Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах. / Пер. с франц. М.: Мир, 1967. С. 190.
5. Гелис В.М., Маслова Г.Б. // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 5. С. 436.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЕТЧАТОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ
ТЕТРАФЕНИЛКАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНА

© 2009 г. Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Кемеровский филиал Института химии твердого тела и механохимии

E-mail: sorbent@kemnet.ru

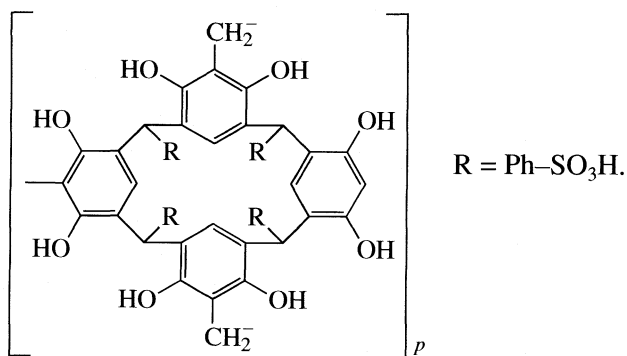
Поступила в редакцию 30.04.2008 г.

Измерена электрическая проводимость полимера на основе тетрафенилкаликс[4]резорцинарена в форме катионов H^+ , Na^+ , Li^+ , Ag^+ , Ba^{2+} , рассчитаны коэффициенты самодиффузии и энергии активации диффузии катионов металлов в полимерной фазе. Установлено, что удельная электрическая проводимость полимера в форме катионов Ba^{2+} составляет 0.004 См/см, возрастает до 0.01 См/см, когда полимер находится в форме однозарядных катионов металлов, и достигает 0.2 См/см при переводе полимера в Н-форму. Показано, что коэффициенты самодиффузии катионов металлов в полимерной фазе увеличиваются в последовательности $Ba^{2+} < Ag^+, Li^+ < Na^+$. Сделан вывод, что в интервале температур 298–333 К энергия активации диффузии катионов металлов в полимере составляет 14–15 кДж/моль и не имеет выраженной зависимости от заряда катиона.

Главным направлением совершенствования химических источников электрической энергии является применение в них новых полимерных электролитов, имеющих высокую ионную и низкую электронную проводимость в широком температурном интервале, и электродов из нанопористых металлокомпозиционных материалов. Сетчатые полимеры на основе каликсрезорцинаренов [1] на молекулярном уровне обладают пористостью, сочетают в своей структуре гидрофильные и гидрофобные слои. Являясь катионитами, эти полимеры могут быть “заряжены” катионами различных металлов, причем концентрацию металла в полимере можно варьировать в достаточно широких пределах. Таким образом, сетчатые полимеры на основе каликсрезорцинаренов обладают необходимым набором свойств, позволяющим использовать их в химических источниках тока как в качестве полиэлектролитов, так и в качестве основы металлокомпозиционных материалов, пригодных для создания электродов топливных элементов нового поколения. Для определения кинетических параметров окислительно-восстановительных процессов в системах, включающих полимерные материалы на основе каликсрезорцинаренов, и характеристики полимеров как полиэлектролитов в химических источниках тока необходимо иметь сведения о зависимости ионной электрической проводимости полимеров от их противоионного состава и температуры.

Цель данной работы – изучение электропереноса и диффузии катионов в новом сульфированном сетчатом полимере [2], элементарное звено

которого содержит иммобилизованный *цис*-тетрасульфonatoфенилкаликс[4]резорцинарен



Для реализации поставленной цели нами измерена электрическая проводимость полимера в форме катионов H^+ , Na^+ , Li^+ , Ag^+ , Ba^{2+} , рассчитаны коэффициенты самодиффузии и энергии активации диффузии катионов металлов в полимерной фазе в интервале температур 298–333 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сетчатый полимер на основе *цис*-тетрасульфonatoфенилкаликс[4]резорцинарена в виде сферических гранул диаметром 0.05–0.5 мм получали каталитической резольной поликонденсацией *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена с формальдегидом с последующей обработкой концентрированной серной кислотой [2].

Определение динамической ионообменной емкости полимера проводили в колонках, пропуская 0.1 М водный раствор NaCl, LiCl, AgNO₃ через

Удельная электрическая проводимость полимера (χ), энергия активации диффузии (E_a) и коэффициент самодиффузии ($\bar{D}_i$) катиона, рассчитанный по уравнению (1); коэффициент диффузии катионов металлов $D_{H/Cat}$, полученный по данным исследования кинетики ионного обмена $H^+ - Cat$ в сульфированном полимере на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена; коэффициент диффузии электролитов в растворе (D_i) при 298 К

Электролит	$\chi \times 10^4$, См/см	$\bar{D}_i \times 10^6$, см ² /с	$D_{H/Cat} \times 10^7$, см ² /с	$D_i \times 10^5$, см ² /с [7]	E_a , кДж/моль
HCl	2080 ± 5				
LiCl	120.0 ± 0.5	5.2 ± 0.5	2.08 ± 0.08 [5]	1.32	14.0 ± 0.8
NaCl	134.8 ± 0.5	9.2 ± 0.5	2.09 ± 0.35 [5]	1.54	14.6 ± 0.6
AgNO ₃	117.0 ± 0.5	6.9 ± 0.4	1.91 ± 0.25 [5]	1.70	15.1 ± 0.5
BaCl ₂	38.9 ± 0.2	1.1 ± 0.1	1.88 [6]	1.26	14.1 ± 0.8

слой полимера в Н-форме или 0.025 М раствор BaCl₂ через слой полимера в Na-форме до совпадения концентраций катионов на входе и выходе из колонки. Объемная динамическая ионообменная емкость полимера по катионам металлов составляла 0.45 ± 0.05 г-экв/дм³.

Удельная электрическая проводимость собственно полимера рассчитывалась на основании экспериментальных данных об электропроводности слоя полимер – равновесный водный раствор электролита и электрической проводимости равновесного раствора электролита вблизи точки изоэлектропроводимости с помощью полуэмпирической зависимости [3]. Концентрация изоэлектропроводящего раствора HCl, находящегося в равновесии с водородной формой полимера, достигала 0.5 М, в случае же солевых форм концентрация равновесных растворов солей соответствующих металлов не превышала 0.1 М.

Измерения электрической проводимости слоя полимер – раствор и раствора электролитов проводились на частотах 1000 и 4000 Гц на установке, схема которой представляет мост переменного тока с амплитудно-фазовым указателем равновесия, в качестве которого использовался двулучевой осциллограф, включенный в диагональ моста. В другую диагональ моста включался звуковой генератор, имеющий плавную регулировку частоты и амплитуды выходного напряжения, с выходным трансформатором с заземленной средней точкой и строго симметричными половинами выходной обмотки. Класс приборов, входящих в установку для измерений электрической проводимости, – 0.2. Электрическая проводимость слоя полимер – раствор измерялась в специальной ячейке с подвижным платиновым электродом, устройство которой аналогично описанной в [4]. Электрическая проводимость равновесного раствора определялась кондуктометрическим датчиком с платинированными платиновыми электродами. Предварительно кондуктометрическая ячейка и датчик калибровались по растворам KCl с известной удельной электрической проводимостью.

Значения коэффициентов самодиффузии катионов рассчитывали по уравнению Нернста-Эйнштейна

$$\bar{D}_i = \frac{RT \bar{\chi} t_i}{ZF^2 \bar{c}_R}, \quad (1)$$

где $\bar{D}_i$ – коэффициент самодиффузии иона, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, Z – заряд иона, F – постоянная Фарадея; $\bar{\chi}$ – удельная электрическая проводимость полимера, $\bar{c}_R$ – объемная ионообменная емкость полимера, t_i – число переноса противоиона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения удельной электрической проводимости сульфированного сетчатого полимера на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена в форме катионов H^+ , Na^+ , Li^+ , Ag^+ , Ba^{2+} , приведенного в равновесие с изоэлектропроводным раствором соли соответствующего катиона, представлены в таблице. Из таблицы видно, что удельная электрическая проводимость различных форм полимера увеличивается в последовательности катионов $Ba^{2+} < Ag^+$, $Li^+ < Na^+ \ll H^+$. Электрическая проводимость полимера в форме катионов Ba^{2+} составляет 0.004 См/см, возрастает до 0.01 См/см, когда полимер находится в форме однозарядных катионов металлов, и достигает 0.2 См/см при переводе полимера в Н-форму. Электрическая проводимость исследованного полимера в форме однозарядных катионов, составляющая 0.01–0.2 См/см, сопоставима с ионной проводимостью неводных растворов электролитов в литиевых источниках тока [8], твердого алюмината натрия, предложенного в качестве электролита в химических источниках тока [9], и товарных ионообменных смол [10]. Поскольку сульфированный сетчатый полимер на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена обладает достаточно высокой электропроводностью, представляет интерес рассмотрение влияния различных факторов на ее величину.

Электропроводность полимера в Н-форме. Сульфированный сетчатый полимер на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена в водородной форме имеет аномально высокую электропроводность (таблица). Причиной значительно большей электрической проводимости Н-формы полимера по сравнению с солевыми формами, вероятно, является эстафетный механизм переноса заряда в системах, содержащих H^+ . Кроме того, существенный вклад в повышение электрической проводимости Н-формы полимера может вносить внедренный электролит из-за достаточно высокой концентрации изоэлектропроводного раствора HCl , находящегося в равновесии с водородной формой полимера.

Электропроводность полимера и коэффициенты самодиффузии катионов металлов. Между электрической проводимостью полимера и коэффициентами самодиффузии катионов в нем есть прямая связь, определяемая уравнением (1). Значения коэффициента самодиффузии катионов в фазе сульфированного полимера на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена (таблица), вычисленные по уравнению (1), находятся в интервале $(1.1-9.2) \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Пространственная структура полимера, как правило, приводит к снижению скорости диффузии ионов в полимерной фазе [10]. В изученном полимере величина коэффициентов диффузии катионов металлов меньше значений коэффициентов диффузии соответствующих электролитов в растворе.

Как видно по данным, приведенным в таблице, коэффициенты самодиффузии катионов металлов в полимере, рассчитанные по уравнению (1), больше коэффициентов диффузии, полученных при изучении кинетики ионного обмена подвижных протонов в полимере на катионы соответствующих металлов из раствора. Причем эти различия наиболее выражены для катионов бария. Вероятной причиной различий в значениях коэффициентов диффузии катионов металлов в полимерной фазе, полученных разными методами, является увеличение скорости перемещения катионов, движущихся под действием электрического поля, за счет конвективных потоков растворителя.

Конвекционная составляющая электропроводности. Известно, что в разбавленных водных растворах значения коэффициентов диффузии электролитов, найденные двумя методами – кондуктометрическим методом Харнеда и интерференционным методом Гуи, совпадают [7]. Растворы электролита содержат эквивалентные количества подвижных катионов и анионов. Поэтому силы трения, действующие на растворитель со стороны ионов, движущихся под действием внеш-

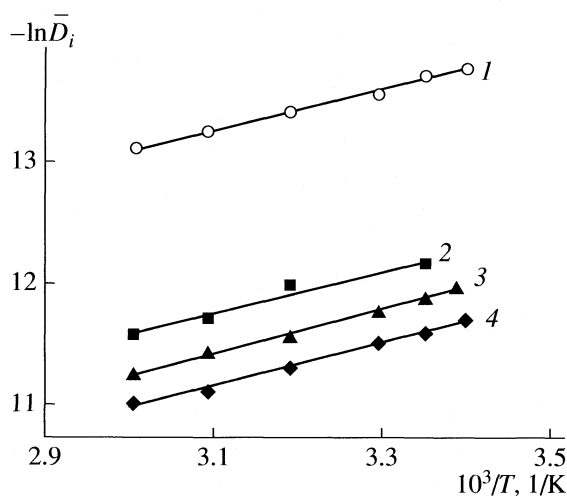
него электрического поля в противоположных направлениях, взаимно компенсируются.

В фазе ионита формируется электроосмотический поток жидкости, направление которого совпадает с направлением движения противоионов. Например, жидкость, находящаяся в порах катионита, где концентрация катионов сильно превосходит концентрацию подвижных анионов, передвигается, увлекаемая потоком катионов, перемещающихся под действием электрического поля. Причем больший электроосмотический поток жидкости должен создаваться в случае однозарядных катионов, так как переход к многозарядным катионам сопровождается сокращением числа подвижных заряженных частиц.

Таким образом конвекция жидкости в ионите усиливает перемещение противоионов под действием внешнего электрического поля, и как следствие – увеличиваются эффективные коэффициенты диффузии катионов. Конвекционная составляющая электропроводности, выраженная в случае однозарядных катионов в большей степени, по сравнению с многозарядными катионами [10], может объяснить большее увеличение коэффициентов самодиффузии катионов Li^+ , Na^+ , Ag^+ , чем катионов Ba^{2+} , полученных по уравнению (1), по сравнению со значениями коэффициентов диффузии, вычисленными по данным о скорости ионного обмена протон-катион металла.

Специфические взаимодействия катионов в полимерной фазе. Уменьшение электропроводности полимера при замене в нем однозарядных катионов металлов катионами Ba^{2+} может быть обусловлено дополнительными специфическими или кулоновскими взаимодействиями двухзарядных катионов с функциональными группами полимера. Естественно предположить, что с увеличением заряда катиона электростатическое взаимодействие фиксированного иона и противоиона усиливается, что должно приводить к увеличению энергии активации самодиффузии противоиона в фазе полимера и уменьшению электропроводности полимера.

На рисунке представлена зависимость логарифмов коэффициентов самодиффузии катионов металлов в полимерной фазе от температуры. Наблюдающийся линейный характер этой зависимости (коэффициенты линейной корреляции составляют 0.98–0.99) показывает, что в соответствии с уравнением Аррениуса энергия активации диффузии катионов остается величиной постоянной в интервале температур 298–333 К. Вычисленная на основании значений угловых коэффициентов наклона линейных зависимостей $\ln \bar{D}_i (1/T)$ энергия активации (E_a) диффузии катионов Na^+ , Li^+ , Ag^+ , Ba^{2+} в полимере составляет 14–15 кДж/моль (таблица). Величина E_a не имеет выраженной за-



Зависимости коэффициентов самодиффузии катионов Ba^{2+} (1), Li^+ (2), Ag^+ (3), Na^+ (4) в сульфированном сетчатом полимере на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена от обратной температуры.

висимости от заряда катиона и не отражает положение катиона в ряду электропроводности ионных форм исследованного полимера. Следовательно, вероятность снижения подвижности катионов барьера по сравнению с однозарядными катионами металлов из-за дополнительных взаимодействий с полимерной матрицей невелика.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-96030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altshuler H., Ostapova E., Fedyaeva O. et al. // *Macromol. Symp.* 2002. V. 181. P. 1.
2. Альтшулер О.Г., Сапожникова Л.А., Альтшулер Г.Н. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2007. Т. 45. № 7. С. 1198.
3. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Фомин А.Г. // *Электрохимия.* 1966. Т. 2. С. 47.
4. Николаев Н.И., Филимонова Ф.М. // *Исследование свойств ионообменных материалов.* М.: Наука, 1964. С. 188.
5. Альтшулер Г.Н., Малышенко Н.В., Шкуренко Г.Ю. // *Журн. прикл. химии.* 2007. Т. 80. Вып. 10. С. 1708.
6. Альтшулер Г.Н., Малышенко Н.В. // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 5. С. 914.
7. Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов.* М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 277.
8. Колосницин В.С., Духанин Г.П., Думлер С.А. и др. // *Журн. прикл. химии.* 2005. Т. 78. № 1. С. 3.
9. Багоцкий В.С. // *Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева.* 1971. Т. 16. № 6. С. 685.
10. Гельферих Ф. *Иониты.* М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 491 с.

УДК 546.661 : 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТРИФТОРАЦЕТАТОВ ЕВРОПИЯ

© 2009 г. И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, А. Г. Мирочник, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: Kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 15.04.2008 г.

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики разнолигандных трифторацетатов европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами при различных температурах. Установлено, что для ряда трифторацетатов с повышением температуры наблюдается увеличение интенсивности люминесценции. На основе анализа данных спектроскопии диффузного отражения предложен механизм температурного разгорания люминесценции.

Трифторацетатные комплексные соединения редкоземельных элементов обладают рядом интересных физических свойств, в том числе магнитными и спектрально-люминесцентными свойствами [1, 2]. Люминесцентные и физико-химические свойства трифторацетатов редкоземельных элементов с азот- и фосфорсодержащими лигандами изучены недостаточно. Значительный интерес представляет изучение люминесцентных характеристик этих соединений при различных температурах.

В настоящем сообщении приводятся данные изучения спектрально-люминесцентных свойств разнолигандных соединений состава $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot x\text{D} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где D – phen (1,10-фенантролин) $x = 1, n = 1$; ДФГА (дифенилгаунидин) $x = 2, n = 2$; dipy (2,2'-дипиридил), ТФФО (трифенилфосфиноксид) $x = 2, n = 3$ при 77 и 300 К. Изучены также спектры диффузного отражения исследуемых соединений при 100 и 300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединений использовались следующие препараты марки “ч”: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, трифторуксусная кислота, азот-(dipy, phen, ДФГА) и фосфорсодержащие (ТФФО) соединения. Комплексные соединения европия получены при взаимодействии гидрата трифторацетата европия и нейтральных лигандов (в мольном соотношении 1 : 2). Подробно методика получения комплексных соединений описана в [3].

Спектры люминесценции измерены на спектрометре СДЛ-1 при 77 и 300 К. Спектры диффузного отражения измерены при 300 и 100 К на приборе Hitachi U-3010, в качестве стандарта использован MgO , коэффициент отражения которого принимался за 100%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе достаточно широко описаны физико-химические свойства трифторацетатов щелочных металлов, а также соединений переходных металлов с трифторуксусной кислотой [4, 5]. В работе [3] изучены люминесцентные свойства разнолигандных соединений европия с трифторуксусной кислотой. Спектры люминесценции соединений европия (77 К) приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1 в спектрах люминесценции большинства комплексных соединений довольно интенсивными являются полосы магнитнодипольного перехода $^5D_0 - ^7F_1$ (580–590 нм). Интенсив-

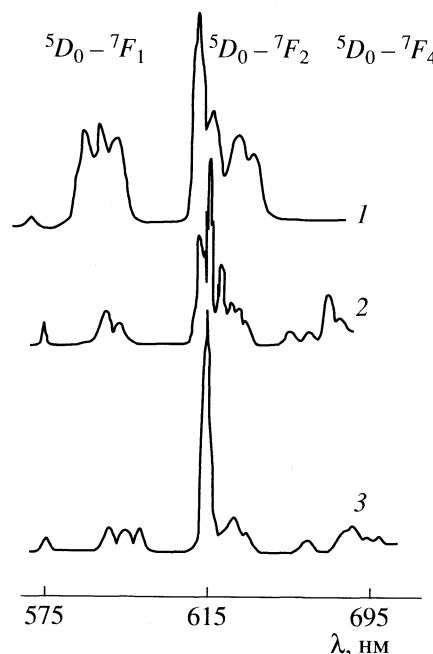


Рис. 1. Спектры люминесценции комплексов европия (77 К): 1 – $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$, 2 – $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Значения интенсивности люминесценции (I) при 77 и 300 К

Соединение	I (77 К)	I (300 К)
$[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$	16.7	100
$\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	43.3	100
$\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	74.1	100
$\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot \text{ДФГА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	97.5
$\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{ТФФО} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100	36.7

ность перехода $^5D_0-^7F_1$ сопоставима или в 2 раза ниже интенсивности электродипольного перехода $^5D_0-^7F_2$ (рис. 1). Спектры люминесценции комплексных соединений структурированы, количество полос соответственно равно трем для $^5D_0-^7F_1$ и четырем – пяти для $^5D_0-^7F_2$ -перехода. Величина штарковского расщепления магнитодипольного $^5D_0-^7F_1$ -перехода – ΔF_1 для данной группы комплексных соединений составляет 105–150 см^{-1} . Наличие в разнолигандных комплексах европия максимально возможного числа компонент штарковской структуры $^5D_0-^7F_j$ -переходов ($j = 1, 2$),

равного $2j + 1$, большое расщепление 7F_1 -уровня, заметная интенсивность запрещенного электродипольного $^5D_0-^7F_0$ -перехода указывает на то, что симметрия центров люминесценции низкая, что согласуется с рентгеноструктурными данными [6]. Наиболее интенсивно люминесцирующими в изучаемом ряду разнолигандных соединений являются трифторацетаты с азотсодержащими нейтральными лигандами – $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (таблица).

Обнаружено, что для трифторацетатов с 1,10-фенантролином и 2,2-дипиридилем при облучении ультрафиолетовым светом наблюдается увеличение интенсивности люминесценции европия. Через 2 ч облучения УФ-светом интенсивность люминесценции европия возрастает в 2–3 раза. Согласно данным ЭПР спектроскопии с увеличением времени УФ-облучения интенсивность сигнала от свободного радикала нейтрального лиганда постоянно возрастает. Наблюдаемое разгорание интенсивности люминесценции комплексов европия симбатно увеличению содержания анион радикала дипиридила и фенантролина. По-видимому, при облучении разнолигандных соединений ультрафиолетовым светом электроны с ионов Eu^{2+} переходят на молекулу дипиридила или фенантролина, тем самым, увеличивая концентрацию анион радикала. При этом увеличивается количество ионов Eu^{3+} в возбужденном состоянии, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции [7].

Помимо описанного выше эффекта разгорания люминесценции для гидрата трифторацетата европия и разнолигандных соединений с азотсодержащими нейтральными лигандами проявилась интересная особенность – наблюдается температурное разгорание люминесценции при переходе от 77 к 300 К (таблица).

Для объяснения температурного поведения люминесценции исследуемых трифторацетатов европия нами измерены спектры диффузного отражения исследуемых координационных соединений (рис. 2) при 100 и 300 К. В спектре диффузного отражения малоинтенсивные узкие полосы относятся к $f-f$ -переходам Eu^{3+} , а широкие интенсивные диффузные полосы к $\pi-\pi$ -переходам трифторуксусной кислоты и нейтральных лигандов. Как видно из рис. 2 в спектрах отражения разнолигандных соединений $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot \text{ДФГА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{ТФФО} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при понижении температуры в области 300–400 нм наблюдается увеличение поглощения координируемых лигандов. Увеличение поглощения лигандов при низкой температуре может способствовать более эффективному переносу энергии с уровней трифторуксусной кислоты на уровни европия и интенсификации люминесценции при низкой температуре.

Однако в случае разнолигандных соединений состава $[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$, $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$,

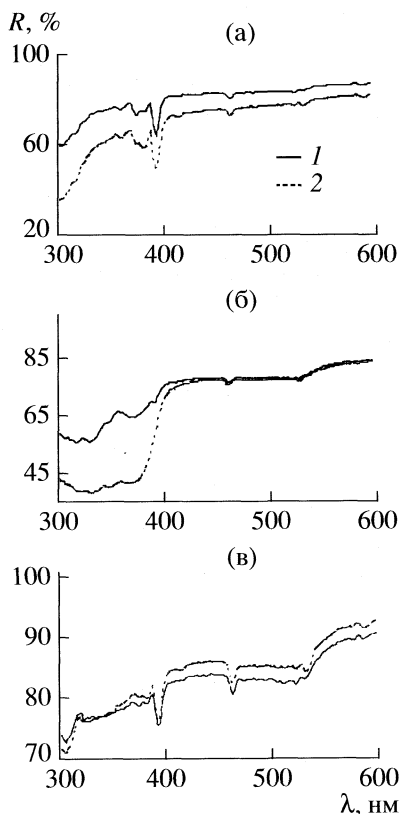


Рис. 2. Спектры отражения трифторацетатов европия при 300 (I) и 100 К (2); а – $[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$, б – $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, в – $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{ТФФО} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в области 200–300 нм поглощение координируемых лигандов при низкой температуре (100 К) существенно уменьшилось (на 5–23%). Наиболее существенно уменьшилось поглощение для $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$ при 100 К на 23% (рис. 2а). Наблюдаемое увеличение поглощения лигандов при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ способствует более эффективному переносу энергии с уровней трифторуксусной кислоты на уровни европия и интенсификации люминесценции.

Таким образом, проведенное исследование выявило аномальную зависимость интенсивности люминесценции от температуры для ряда исследуемых разнолигандных трифторацетатов европия. Механизм разгорания интенсивности люминесценции при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ связывается нами с усилением поглощения координируемых лигандов в комплексных соединениях и увеличением эффективности переноса энергии с уровней лигандов на ион европия(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh M., Misra S.N., Verm R.D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. № 11. P. 1939.
2. Кавун В.Я. Дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: Ин-т химии, 1983. 199 с.
3. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 3. С. 432.
4. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Наука, 1984. 256 с.
5. Ерин А.В., Прохорова З.Н., Ярославцев А.Б. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 4. С. 618.
6. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Задорожная А.Н., Буквецкий Б.В. // Там же. 1999. Т. 44. № 10. С. 1595.
7. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Задорожная А.Н., Курявый В.Г. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1147.

УДК 541.572.52

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА 18-КРАУН-6-СОДЕРЖАЩЕГО 2-СТИРИЛБЕНЗОТИАЗОЛА И ПРОДУКТА ЕГО ФОТОЦИКЛИЗАЦИИ

© 2009 г. О. А. Федорова*, Е. Н. Гулакова*, И. Е. Лобазова*, Ю. В. Федоров*,
Н. Э. Шепель*, Л. Г. Кузьмина**

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

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

E-mail: gulakova@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 30.04.2008 г.

Изучено комплексообразование 18-краун-6-содержащего 2-стирилбензотиазола и краунсодержащего производного бензотиазолохинолина с перхлоратами щелочно-земельных металлов. Определены структуры, константы стабильности образующихся комплексов.

Поиск новых оптических сенсоров ведется в лабораториях различных стран [1]. К настоящему времени получен ряд сенсоров на основе антрацена [2], бис-антрацена [3], кумарина [4], бензо- и нафтотиазолилфенола [5], скварелиевых красителей [6], стирилбензодиазононов [7] и стироловых красителей [8]. Полученные результаты подтверждают, что при встраивании ионофорного фрагмента в молекулу хромофора образуются системы, эффективно реагирующие на процесс комплексообразования.

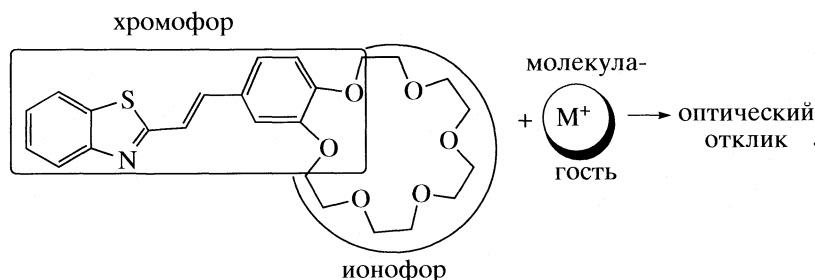
Развитие техники оптической спектроскопии приводит к тому, что метод оптической детекции в аналитических исследованиях привлекает все большее внимание для практических целей разработки новых и удобных методов катионного анализа. В связи с этим проблема получения новых оптических сенсоров на катионы и малые органические молекулы становится актуальной задачей.

В данном исследовании в качестве молекул-детекторов, способных к изменению своих оптиче-

ских характеристик при связывании солей металлов или ряда органических молекул, нами предложены неизученные ранее краунсодержащие гетероциклические лиганды.

Краунсодержащий 2-стирилбензотиазол [9] и получаемый в результате его электроциклической трансформации краунсодержащий бензотиазолохинолин представляют собой хромоионофоры, состоящие из двух сопряженных фрагментов: ионофора (комплексообразование) и хромофора (окраска).

В качестве ионофорной части молекулы выступает краун-эфир. Атомы кислорода краун-эфирного фрагмента молекулы находятся в сопряжении с бензольным кольцом и, таким образом, со всей хромофорной системой. Это означает, что процесс комплексообразования с участием этих атомов будет оказывать существенное влияние на оптические спектры молекулы (оптический отклик на комплексообразование):



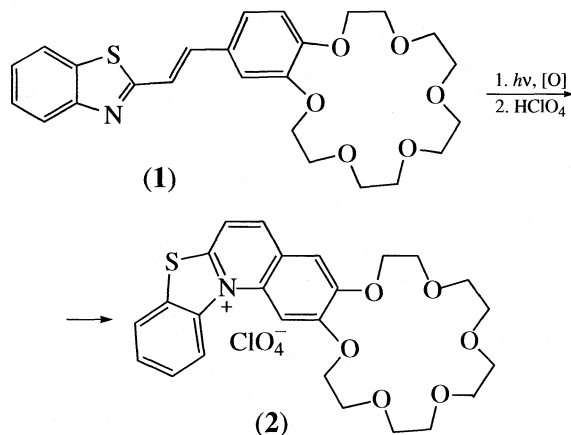
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали растворитель "Ацетонитрил, сорт 1, "ос. ч."; УФ-поглощение на 200 нм

составляет 0.020 о.е./см, содержание воды не более 0.003%, КРИОХРОМ, Россия".

Перхлораты щелочноземельных металлов

высушивали в вакууме при 240°C до прекращения изменения веса. Приготовление растворов и все исследования проводили при красном свете; 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)винил]-1,3-бензотиазол [9] (**1**) и перхлорат 2Н,3Н,5Н,6Н,8Н,9Н,11Н,12Н-(1,3)бензотиазоло(3,2-а)(1,4,7,10,13,16)гексаоксациклооктадецино[2,3-*g*]хинолин-22-ия [10] (**2**)



синтезированы по известным методикам.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре SpecordM-40 (Carl Zeiss JENA, DDR), сопряженном с компьютером. Управление спектрофотометром, сбор данных и простейшую математическую обработку спектров проводили с помощью стандартной программы "SPECORD" (версия 2.0, Эталон). Полная оптимизация геометрии и расчет дипольных моментов молекул проведены полуэмпирическим методом PM3.

Монокристалл 2·Ba²⁺ покрыт перфторированным маслом и помещен на дифрактометр Bruker SMART CCD под потоком охлажденного азота. Съемка экспериментальных отражений проводилась на молибденовом излучении с графитовым монохроматором методом ω -сканирования.

Редактирование экспериментальных отражений проводилось с использованием программного пакета Bruker SAINT [11].

Структура расшифровывалась прямыми методами. При расшифровке установлена неупорядоченность многих структурных фрагментов. К ним относятся три звена краун-эфирного макроцикла, два перхлорат-аниона и координированная молекула воды. Структура уточнена МНК по F² в анизотропном приближении для неводородных атомов, исключая неводородные атомы неупорядоченных фрагментов макроцикла, которые уточнялись в изотропном приближении. Атом кислорода неупорядоченной молекулы воды уточнялся в анизотропном приближении. Атомы водорода рассчитаны геометрически и уточнялись по модели "наездника". Атомы водорода при атомах C18,

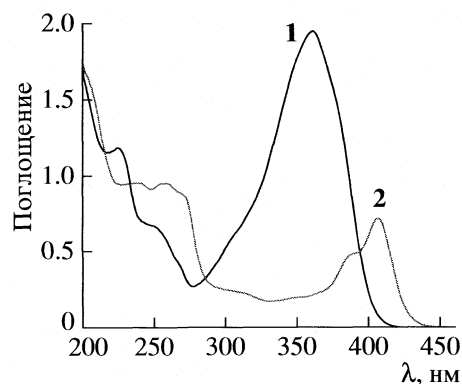


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов **1** и **2** в MeCN; $c_1 = c_2 = 5 \times 10^{-5}$ М, $l = 10$ мм, $T = 293$ К.

C20 и C22 не учитывались при уточнении структуры. Это фактически не повлияло на точность структуры, поскольку включение всех остальных атомов водорода в уточнение на последних его этапах очень мало изменило *R*-факторы.

Расшифровка и уточнение структур проводились по программе SHELXTL-Plus [12].

Кристаллографические параметры, параметры съемки экспериментальных отражений, расшифровки и уточнения структур приведены в табл. 1. Высокие значения пиков остаточной электронной плотности обусловлены ошибками, связанными с наличием в структуре большого числа неупорядоченных фрагментов.

Координаты атомов и другие экспериментальные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.) под регистрационным номером CSD720683. Копия данных имеется в свободном доступе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оригинальное конденсированное производное бензотиазолохинолина **2** получено фотоиндуцированной электроциклической реакцией 2-стирилбензотиазола **1**, впервые обнаруженной и описанной нами ранее [10].

Нами проанализирована способность лигандов **1** и **2** к комплексообразованию с катионами щелочноземельных металлов – бария и кальция (биологически важного иона металла, распределение которого в клеточной мембране имеет большое значение для запуска и регуляции различных процессов в живой клетке). Катионы данных металлов имеют большое сродство к атомам кислорода краун-эфирного цикла и соответствуют размеру полости 18-краун-6-эфирного фрагмента:

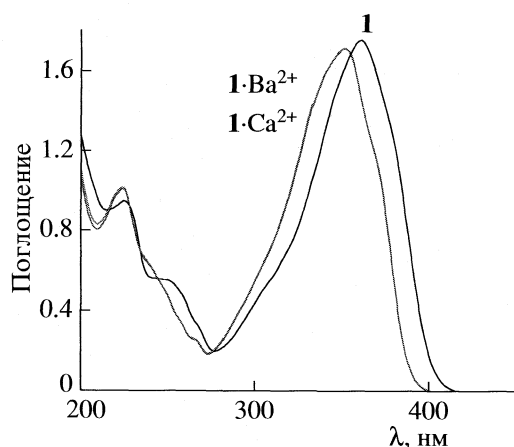
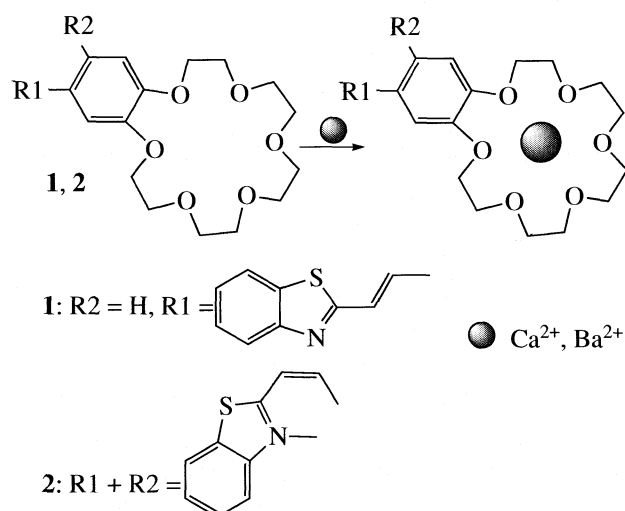


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов **1** и его комплексов с перхлоратами кальция и бария в MeCN при 293 K; $c_1 = c_{\text{компл.}} = 5 \times 10^{-5}$ M, $l = 10$ мм.



Изменения в спектрах поглощения, наблюдаемые при добавлении к растворам **1**, **2** в ацетонитриле перхлоратов кальция и бария, представлены на рис. 2, 3.

Результаты проведенного исследования демонстрируют, что оба соединения способны образовывать комплексы с катионами щелочноземельных металлов. Для обоих соединений обнаружены сдвиги максимумов длинноволновой полосы поглощения в коротковолновую область спектра в присутствии солей бария или кальция. Причиной этого является взаимодействие катионов металла с гетероатомами краун-эфирных фрагментов **1**, **2**, имеющих неподделенные электронные пары, что приводит к значительной нейтрализации электронодонорной функции атомов кислорода, входящих в состав хромофорных частей молекул. В результате этого внутримолекулярный перенос заряда при электронном возбуждении хромофора оказывается затрудненным. Дестабилизация возбужденного состояния при комплексообразовании приводит к гипсохромным сдвигам спектров поглощения.

Для определения констант устойчивости комплексов **1**, **2** с катионами щелочноземельных металлов (табл. 2), использовался метод спектрофотометрического титрования. В раствор с известной концентрацией красителя последовательно добавляли определенные количества перхлората металла, снимая после каждой добавки спектры поглощения. Константы устойчивости комплексов определяли, анализируя полученные данные спектрофотометрического титрования с помощью программы SpecFit32.

Как видно из рис. 2, оптический отклик на добавление к раствору лиганда **1** в ацетонитриле катионов кальция или бария практически одинаков. Аналогичная картина наблюдалась и в случае ли-

Таблица 1. Параметры кристалла 2·Ba²⁺ и рентгеноструктурных экспериментов

Параметр	2·Ba ²⁺	Параметр	2·Ba ²⁺
Молекулярная формула	C ₂₅ H ₃₀ BaCl ₃ NO ₁₉ S	Размер кристалла, мм	0.38 × 0.26 × 0.12
<i>M</i>	924.25	<i>T</i> , K	120.0(2)
Сингония	моноклинная	Излучение, Å	MoK _α (0.71073)
Пр. Гр., <i>Z</i>	<i>P</i> 2/ <i>c</i> , 4	Тип/область сканирования по θ , град	$\omega/1.84-29.00$
<i>a</i> , Å	21.5065(7)	Интервалы индексов отражений	$-28 \leq h \leq 29, -14 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 19$
<i>b</i> , Å	11.0953(4)	Измерено отражений	20078
<i>c</i> , Å	14.3290(5)	Независимых отражений	8686 [<i>R</i> (int) = 0.0390]
α , град	90	Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6000
β , град	97.0560(10)	Переменных уточнения	443
γ , град	90	<i>R</i> -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0959, wR_2 = 0.2343$
<i>V</i> , Å ³	3393.3(2)	по всем отражениям	$R_1 = 0.1346, wR_2 = 0.2567$
ρ (выч.), г см ⁻³	1.809	<i>S</i> по <i>F</i> ²	1.061
<i>F</i> (000)	1848	Остаточная электронная плотность, min/max, e/Å ³	-4.479/3.261
μ (MoK _α), мм ⁻¹	1.551		

ганда **2** (рис. 3). Сравнение величин гипсохромных сдвигов длинноволновых полос поглощения **1** и **2** при комплексообразовании обнаруживает их идентичность для данных лигандов: 10 нм (в случае Ca^{2+}) и 9 нм (в случае Ba^{2+}) для краунсодержащего стирилбензотиазола **1**, по 9 нм (и Ca^{2+} , и Ba^{2+}) для производного бензотиазолохинолина **2**.

Как и следовало ожидать, константы стабильности комплексов нейтрального 2-стирилбензотиазола **1** с катионами щелочно-земельных металлов выше по сравнению с константами стабильности комплексов гетероароматического катиона **2**, имеющего положительный заряд, затрудняющий подход положительно заряженного катиона металла к полости краун-эфира.

Дополнительным свидетельством образования комплексов гетероароматического катиона **2** с катионами щелочно-земельных металлов являются данные рентгеноструктурного анализа, полученные для комплекса $2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ (рис. 4).

Монокристалл представляет собой соль трехзарядного комплексного катиона с перхлорат-анионами. В комплексном катионе два положительных заряда определяются самим катионом Ba^{2+} , а третий локализован на атоме азота сложного гетероциклического лиганда. Краун-эфирный фрагмент координирован к катиону Ba^{2+} всеми шестью атомами кислорода. Катион Ba^{2+} не полностью погружен в полость краун-эфира. Его выход из средней плоскости всех атомов кислорода макроцикла составляет 0.688 Å в сторону бидентатного перхлорат-аниона и молекулы воды. Почти все расстояния Ba–O сопоставимы по длине; их разброс составляет 2.801(6) – 3.048(6) Å. Наиболее длинными являются связи Ba с атомом кислорода в позиции O(2W) (3.00(1) Å) и более длинная связь с бидентатно координированным перхлорат-анионом (Ba–O12, 3.048(6) Å). Система гетероцикла, построенная из четырех сочлененных ароматических колец, заметно скручена. Двугранный угол между крайними бензольными кольцами C4...C9 и C10...C15 составляет 22.91 град.

Нами также измерена флуоресценция лигандов **1**, **2** и их комплексов (рис. 5). Известно, что энергия возбужденного состояния молекулы либо безызлучательно рассеивается в виде тепла при релаксации в растворителе, либо превращается в излучение (флуоресценция/фосфоресценция), либо используется для проведения химической реакции. В случае 2-стирилбензотиазола **1** основным процессом потери возбуждения является протекание реакции *транс-цис*-изомеризации (квантовый выход 0.5), что объясняет низкую интенсивность флуоресценции. При добавлении в раствор **1** катионов металлов наблюдалось незначительное разгорание флуоресценции, связанное, по-видимому, с небольшим уменьшением диполь-

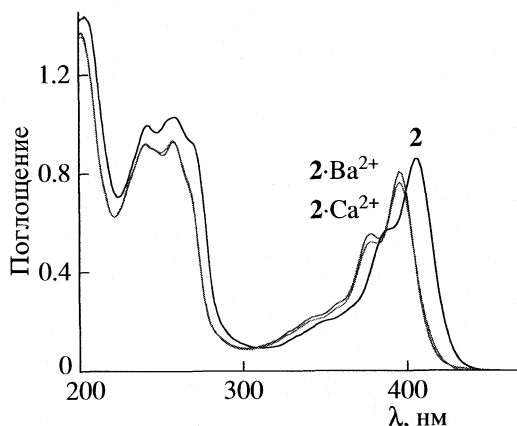


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов **2** и его комплексов с перхлоратами кальция и бария в MeCN при 293 К; $c_2 = c_{\text{компл.}} = 5 \times 10^{-5}$ М, $l = 10$ мм.

ного момента молекулы лиганда при комплексообразовании по краун-эфирному фрагменту, ведущее к некоторому изменению эффективности фотофизических процессов, протекающих в молекуле при фотовозбуждении.

В случае гетероароматического катиона **2** конкурентный процесс рассеивания энергии фотовозбуждения – изомеризация – отсутствует, это в свою очередь, приводит к значительному увеличению квантового выхода флуоресценции лиганда **2**.

Следует отметить, что в случае производного бензотиазолохинолина **2**, обладающего более высоким дипольным моментом по сравнению с **1** ($\mu_1 = 1.87$ D, $\mu_2 = 17.17$ D), при фотовозбуждении конкурентным процессом флуоресценции может являться перераспределение электронной плотности в молекуле (процесс переноса заряда). При добавлении к раствору лиганда **2** катионов кальция или бария дипольный момент молекулы уменьшается, что приводит к усилению флуоресцентного отклика. Дальнейшая модификация дизайна молекулы **2** (вариация гетероатомов O, N, S в макроцикле, введение определенных заместителей в гетероциклическую часть молекулы) позволит добиться высокой селективности комплексообразования определенных типов катионов ме-

Таблица 2. Спектральные характеристики и константы стабильности комплексов **1**, **2** с катионами щелочно-земельных металлов; MeCN, $T = 293$ К

Соединение	$\lambda_{\text{погл.}}$, нм	$\lg K_{11}$
1	361	–
1 · Ca^{2+}	351	7.3 ± 0.5
1 · Ba^{2+}	352	7.7 ± 0.2
2	405	–
2 · Ca^{2+}	396	4.51 ± 0.07
2 · Ba^{2+}	396	5.93 ± 0.09

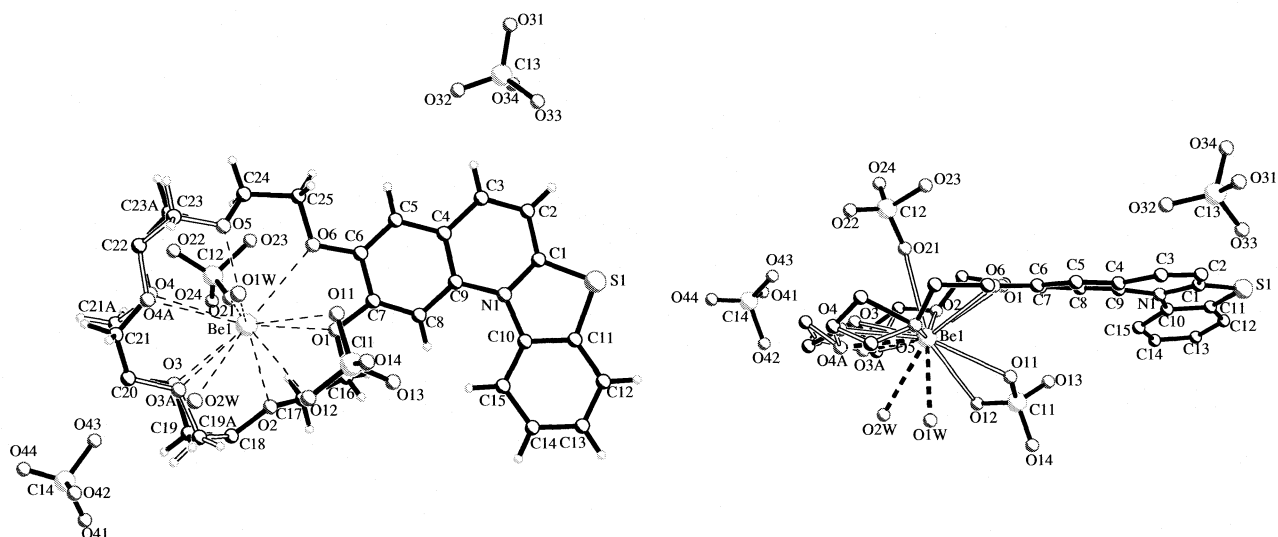


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса 2-Ba^{2+} в двух проекциях по данным РСА.

таллов (например, свинца, серебра, ртути и кадмия) и усилить флуоресцентные отклики лиганда в этом процессе.

Таким образом, методами оптической спектроскопии и рентгено-структурного анализа изучено комплексообразование краунсодержащих хромоионофоров **1**, **2** с катионами щелочноземельных металлов. Наличие положительного заряда в молекуле гетероароматического конденсированного производного заметно снижает константы устойчивости комплексов по сравнению с краунсодержащим 2-стирилбензотиазолом **1**. Однако, соединение **2** обладает лучшими флуоресцентными характеристиками и демонстрирует больший флуоресцентный отклик при комплексообразовании, что позволяет считать соедине-

ния данного класса перспективными флуоресцентными сенсорами.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32899), программы РАН по Супрамолекулярной химии и Федеральной целевой программы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rettig W., Strehmel B., Schrader S., Seifert H. Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine, Berlin: Springer-Verlag Telos, 1999. 562 с.
2. Chae M.-Y., Cherian X.M., Czarnik A.W. // J. Org. Chem. 1993. V. 58. P. 5797.
3. Fages F., Desvergne J.-P., Bouas-Laurent H. // Ibid. 1994. V. 59. P. 5264.
4. Takadate A., Masuda T., Murata C. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995. V. 68. P. 3105.
5. Tanigawa I., Tsuemoto K., Kaneda T. et al. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 5327.
6. Das S., Thomas K.G., Thomas K.J. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 9291.
7. Fery-Forgues S., Le Bris M.-T., Guette J.-P. et al. // Ibid. 1988. V. 92. P. 6233.
8. Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 2. С. 1882.
9. Федорова О.А., Андрюхина Е.Н., Линдеман А.В. и др. // Там же. 2002. № 2. С. 302.
10. Андрюхина Е.Н., Федорова О.А., Федоров Ю.В. и др. // Там же. 2005. № 5. С. 1290.
11. SAINT. Version 6.02A. Bruker AXS Inc. Madison Wisconsin, USA. 2001.
12. SHELXTL-Plus. Release 5.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA. 1997.

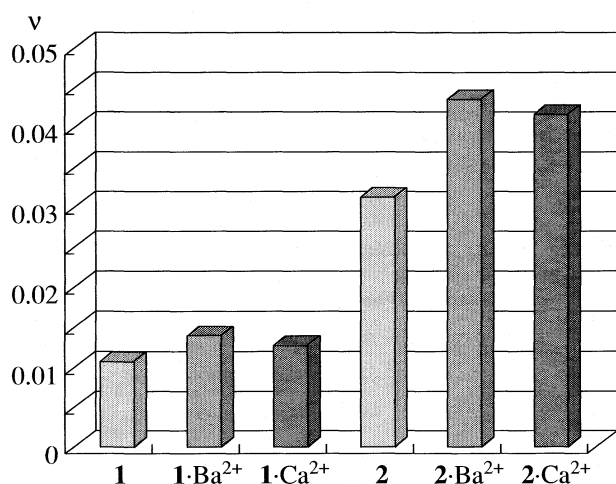


Рис. 5. Квантовые выходы флуоресценции (v) **1**, **2** и их комплексов с катионами Ca и Ba.

УДК 541.14+667.287.5

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ ПОЛИКАТИОННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОДИНАМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2009 г. Д. А. Макаров*, Н. А. Кузнецова*, О. А. Южакова*, Л. П. Саввина*, О. Л. Калия*, Е. А. Лукьянец*, В. М. Негримовский*, М. Г. Страховская**

*ФГУП ГНЦ “Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей”, Москва

E-mail: jerrik@rol.ru

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

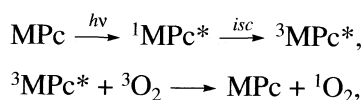
E-mail: marstr@biophys.msu.ru

Поступила в редакцию 05.06.2008 г.

Синтезирован ряд фталоцианинов цинка и алюминия со средним числом пиридиниометильных и холильных заместителей от 3 до 8. Показано, что в водных растворах с увеличением количества катионных заместителей склонность фталоцианинов к агрегации уменьшается, квантовые выходы флуоресценции и генерации синглетного кислорода увеличиваются, а также возрастает эффективность сенсibilизированной поликатионными фталоцианинами цинка и алюминия фотодинамической инактивации колиформных бактерий в водной среде.

Обладая рядом уникальных физико-химических свойств, фталоцианины нашли практическое применение не только как красители [1], но и как современные функциональные материалы для нелинейной оптики [2], газовых сенсоров [3], катализа [4, 5] и др. В настоящее время одно из наиболее активно развивающихся направлений использования фталоцианинов и их металлокомплексов (МРС) – фотодинамическая терапия (ФДТ) онкологических и других заболеваний [6, 7]. ФДТ – это метод, основанный на накоплении в патологической ткани фотосенсибилизатора, активирующего при облучении видимым светом имеющийся в среде кислород, активные формы которого окисляют биомолекулы клетки, приводя к потере ее жизненных функций [8].

Одни из наиболее востребованных сенсибилизаторов для ФДТ – фталоцианины цинка и алюминия. Эти соединения относятся к сенсибилизаторам типа II, механизм действия которых основан на образовании цитотоксического синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) [8] по схеме:



$^1\text{O}_2$ + биомолекула $\longrightarrow$ продукты окисления,

где $^1\text{MPC}^*$ и $^3\text{MPC}^*$ – фталоцианин в синглетном или триплетном возбужденных состояниях соответственно, *isc* – интерконверсия из синглетного состояния в триплетное.

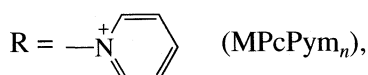
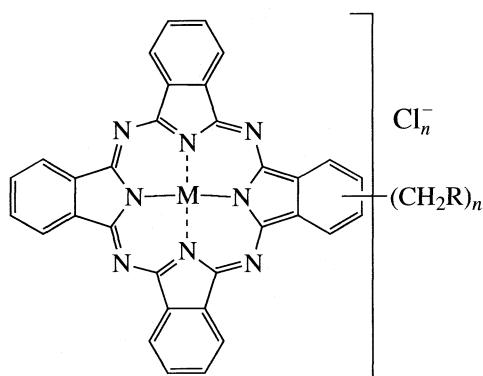
Фталоцианины цинка и алюминия в мономерной форме имеют достаточно высокие квантовые выходы генерации как триплетных возбужденных состояний, так и синглетного кислорода, что и определяет их высокий фототоксический эффект [8]. Однако в водных средах фталоцианины могут образовывать неактивные в фотохимических процессах агрегаты. Возбужденные состояния в агрегатах быстро дезактивируются в безызлучательных процессах, в результате чего квантовый выход генерации синглетного кислорода падает. Поскольку вода является биологической средой, актуален поиск сенсибилизаторов для ФДТ на основе фталоцианинов, сохраняющих мономерное состояние в водных растворах. Кроме того, такие соединения представляют интерес для фотодинамической инактивации патогенных микроорганизмов как с терапевтической целью, так и для стерилизации воды [9–11], особенно в связи с появлением полирезистентных штаммов. Что касается фотодинамического метода, то он сохраняет эффективность и для устойчивых к антибиотикам бактерий [12].

Один из путей снижения агрегации фталоцианинов в водной среде – использование сил электростатического отталкивания между одноименно заряженными молекулами, которое достигается введением в макроцикл ионогенных заместителей. Так, введение восьми анионных [13, 14] или восьми катионных [15, 16] заместителей приводит к полной мономеризации в воде фталоцианинов цинка, более склонных к агрегации, чем соответствующую

щие комплексы алюминия. В то же время четыре заряженных заместителя [14, 17–19] подавляют агрегацию лишь частично.

Исследования фталоцианинов с различными сольбилизирующими заместителями показали, что только фталоцианины цинка и алюминия, несущие в макрокольце положительно заряженные заместители, могут эффективно сенсibilизировать инактивацию различных патогенных микроорганизмов [16, 19, 20]. Антимикробные сенсibilизаторы этого класса обладают высокой активностью по отношению не только к грамположительным бактериям, но и к грамотрицательным, которые обычно устойчивы к действию сенсibilизаторов некаатионного типа [19, 21].

В работе [15] мы исследовали некоторые аспекты влияния природы положительно заряженных заместителей на физико-химические и фотосенсibilизирующие свойства окта- и гексадекатионных фталоцианинов цинка и алюминия. В ряду исследованных соединений наиболее эффективными и перспективными для практического применения оказались окта(пиридиниометил)- и окта(холинил)фталоцианины цинка. Продолжая исследования в этом направлении, в настоящей работе мы изучили влияние количества положительно заряженных групп в макрокольце фталоцианинов цинка и алюминия на их состояние в водном растворе, спектрально-люминесцентные свойства, эффективность генерации синглетного кислорода и фотоиндуцированное антимикробное действие. Для выполнения поставленной задачи нами был синтезирован ряд катионных фталоцианинов, представляющих собой смеси разноразмещенных комплексов со средней степенью замещения, изменяющейся в интервале от 3 до 8:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Hewlett-Packard 8453, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi-850 с ксеноновой лампой в качестве источника возбуждения. Квантовые выходы флуоресценции (Φ_f) растворов поликатионных фталоцианинов в воде измеряли относительно стандарта – раствора незамещенного фталоцианина цинка в ДМСО ($\Phi_f = 0.20$ [22]) при одинаковой интенсивности возбуждения на $\lambda_{\text{возб}}$, получая спектры, нормированные на интенсивность флуоресценции стандарта.

Квантовые выходы синглетного кислорода (Φ_Δ) определяли относительно стандарта – окта(холинил)фталоцианина цинка (ZnPcChol₈), значение Φ_Δ в водном растворе для которого известно и составляет 0.65 [15]. Акцептором синглетного кислорода служил 9,10-бис-(4-(триметиламмоний)фенил)антрацен дигидрохлорид (ВРАА), полученный по методу [23]. Раствор фталоцианина (5×10^{-6} моль/л), содержащий 3×10^{-5} моль/л ВРАА, облучали в стандартной кювете с толщиной оптического слоя 1 см. В качестве источника света использовали лампу ДКСШ-150. Возбуждение фталоцианина производили в длинноволновую полосу поглощения Q через стеклянный светофильтр ЖС-18 и интерференционный фильтр с пропусканием $680 \pm \pm 25$ нм. Интенсивность световых потоков определяли, используя измеритель мощности Spectra Physics 404. Долю поглощаемого образцом света рассчитывали интегрированием перекрывания спектров пропускания светофильтров и спектра поглощения фталоцианина. Фотосенсibilизированное окисление ВРАА контролировали спектрофотометрически по снижению поглощения в максимуме на длине волны 393 нм. Для расчета Φ_Δ использовали соотношение:

$$\Phi_\Delta = \Phi_\Delta^{\text{ref}} W I_{\text{abs}}^{\text{ref}} / W^{\text{ref}} I_{\text{abs}},$$

где Φ_Δ^{ref} – квантовый выход генерации синглетного кислорода стандартом, W и W^{ref} – скорости расходования ВРАА при сенсibilизации исследуемым фталоцианином и стандартом, I_{abs} и $I_{\text{abs}}^{\text{ref}}$ – количество поглощенных сенсibilизатором и стандартом квантов света соответственно.

Начальная концентрация ВРАА была постоянной.

Для определения эффективности фотодинамической инактивации грам(–)-бактерий в присутствии катионных фталоцианинов использовали бактериальную биOLUMиНесцентную тест-систему на основе генно-инженерного штамма *Escherichia coli* pXen7 [24]. Измерения интенсивности биOLUMиНесценции проводили с использованием люМИнометра Биотокс-6 (Москва). К ре-

гидратированному образцу бактерий (1 мл) добавляли 20 мкл растворов фталоцианинов в дистиллированной воде. Время инкубации образцов с фталоцианинами составляло 5 мин. Облучение образцов проводили при 20–22°C с использованием источника холодного белого света ЭКОМП. Интенсивность излучения ($\lambda \geq 400$ нм) на уровне образца составляла 17 мВт/см². Каждая экспериментальная точка является усреднением пяти проведенных опытов. Погрешность метода не превышает 10%.

Фотобактерицидное действие фталоцианинов исследовали в отношении общих колиформных бактерий сточной воды, моделью которой служила вода Москвы-реки. Тестируемые поликатионные фталоцианины вводили в обрабатываемую воду в концентрации 1.5×10^{-6} моль/л, инкубировали в течение 1 ч, после чего раствор облучали в стеклянном реакторе с водяным охлаждением. Источником света служила галогенная лампа фирмы OSRAM мощностью 500 Вт, расположенная в прожекторе на расстоянии 15 см от реактора. Интенсивность света, падающего на поверхность образца, составляла 40 мВт/см². Облучение производили в течение 30 мин при непрерывном барботировании воздуха. Содержание общих колиформных бактерий (ОКБ), измеряемое количеством колониеобразующих единиц (КОЕ) в 100 мл воды, определяли до и после обработки с помощью метода мембранной фильтрации и выращивания посевов на среде Эндо с последующим подсчетом числа колоний [25].

Синтез поли(хлорметил)замещенных фталоцианинов. По аналогии с работой [15], к 10 г безводного хлористого алюминия прикапывали 4 мл триэтиламина, 6 мл *симм*-дихлордиметилового эфира, поддерживая температуру ниже 80°C. Затем в реакционную массу внесли 0.5 г фталоцианина цинка [26] или хлоралюминия [27] и перемешивали при 90–95°C от 0.5 до 3 ч. В ходе реакции периодически отбирали пробы для предварительной оценки степени замещения, для чего пробу обрабатывали водой, промывали метанолом (для цинковых комплексов) или водным метанолом (для алюминиевых комплексов), высушивали и определяли длинноволновый максимум поглощения в диметилформамиде. Введение хлорметильных групп приводит к заметному батохромному смещению полосы Q , причем это смещение пропорционально количеству введенных заместителей и составляет на одну введенную группу ~1.8 нм для фталоцианинов цинка и ~2.5 нм для фталоцианинов алюминия. При достижении ожидаемой степени замещения горячую реакционную смесь выливали в соляную кислоту со льдом. Осадок отфильтровывали, промывали охлажденной водой, метанолом (для цинковых комплексов) или водным метанолом (для алюминиевых комплексов) и сушили. В результате получали поли(хлорме-

тил)замещенные фталоцианины с выходом 90–95%. Окончательно о степени замещения судили по содержанию хлора в элементном анализе.

Варьирование продолжительности хлорметилирования привело к получению серии замещенных продуктов, в которых среднее количество хлорметильных, а после взаимодействия с аминами – и катионных заместителей, варьировалось от 3 до 8. Максимумы длинноволновой полосы поглощения в ДМФА для цинковых комплексов со степенью замещения 0, 4, 5, 5.5, 6.5, 7 и 8: 670, 676, 678, 679, 681, 682, 683 нм соответственно. Максимумы длинноволновой полосы поглощения в ДМФА для хлоралюминиевых комплексов со степенью замещения 0, 3, 4.5, 6.5 и 8: 672, 678, 681, 687, 690 нм соответственно.

Синтез поли(пиридинометил)замещенных фталоцианинов цинка. Нагревали 0.10 г поли(хлорметил)замещенного фталоцианина цинка при 90–100°C в избытке пиридина в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, переосаждали из метанола ацетоном, промывали горячим ацетоном, высушивали при 85–90°C в вакууме и получали продукт с выходом 80–90%.

Синтез поли(холинил)замещенных фталоцианинов. Нагревали 0.50 г поли(хлорметил)замещенного фталоцианина цинка или хлоралюминия в смеси 1 мл диметилформамида и 1 мл 2-диметиламиноэтанола 1–2 ч при 100°C. Выпавший осадок очищали так, как это описано выше для пиридинометилзамещенных комплексов, и получали продукт с выходом 75–85%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные спектры поглощения

Электронные спектры поглощения комплексов $ZnPcPym_n$, $ZnPcChol_n$ и $ClAlPcChol_n$ (рис. 1–3 соответственно) в воде в области 550–750 нм (полоса Q) имеют две полосы – с максимумами ~680 и 630–640 нм. Можно видеть, что для всех групп исследуемых соединений увеличение степени замещения фталоцианинов сопровождается последовательным снижением интенсивности коротковолновой полосы и увеличением интенсивности длинноволновой полосы поглощения. Наличие в спектрах изомолярных растворов каждой серии соединений изобестической точки (~655 нм) свидетельствует о наличии в растворах двух форм молекул, при этом соотношение между ними меняется с изменением числа заместителей. Полоса поглощения замещенных фталоцианинов в воде в области 630–640 нм относится к контактным димерам [18, 28]. В спектрах соединений $ZnPcPym_8$, $ZnPcChol_n$ ($n = 7$ и 8) и $ClAlPcChol_n$ ($n = 6.5$ и 8) дополнительное поглощение в области 630–640 нм отсутствует; узкая и интенсивная полоса Q свиде-

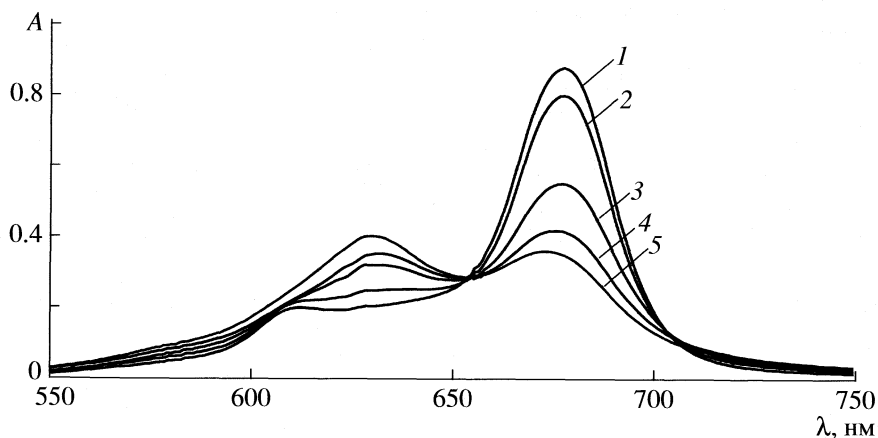


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ZnPcPum_n в воде при $n = 8$ (1), 6.5 (2), 5.5 (3), 5 (4), 4 (5); концентрация 5×10^{-6} моль/л.

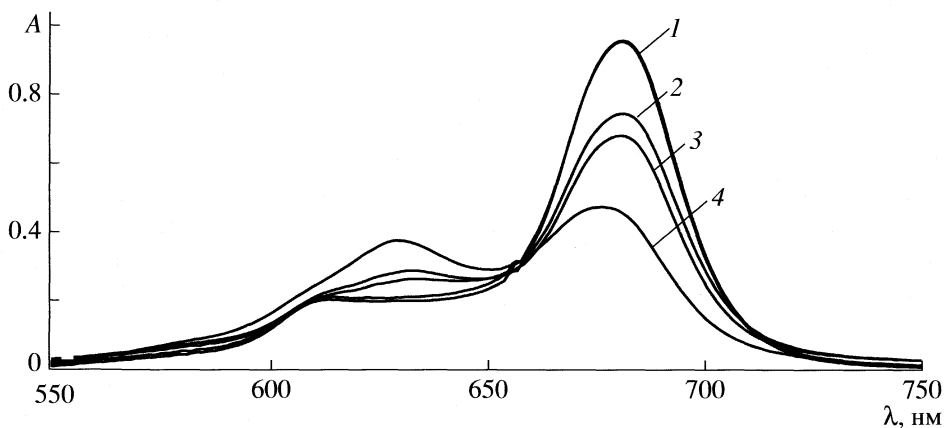


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ZnPcChol_n в воде при $n = 8$ и 7 (1), 5.5 (2), 5 (3), 4 (4); концентрация 5×10^{-6} моль/л.

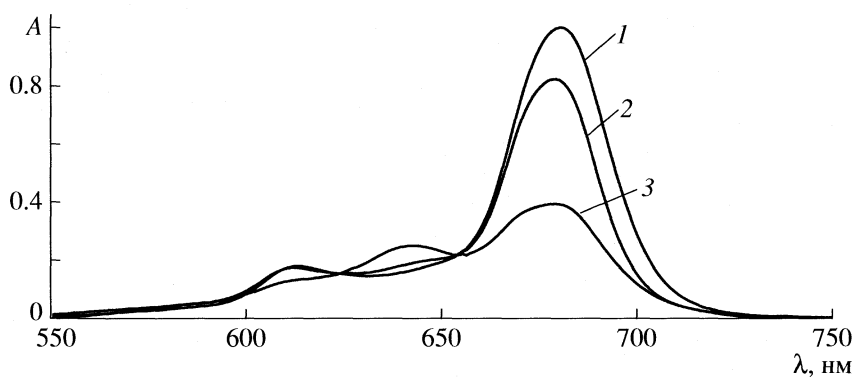


Рис. 3. Электронные спектры поглощения ClAlPcChol_n в воде при $n = 6.5$ и 8 (1), 4.5 (2), 3 (3); концентрация 5×10^{-6} моль/л.

тelleствует о том, что эти комплексы существуют в растворах в виде мономеров.

Уменьшение степени замещения n вызывает смещение равновесия в сторону образования ди-

меров. Так, данные рис. 1 указывают на то, что в серии соединений ZnPcPum_n среднего количества заряженных заместителей $n = 6.5$ уже недостаточно для полной мономеризации. В серии ZnPcChol_n

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные характеристики, степень димеризации (α) и квантовые выходы синглетного кислорода (Φ_Δ) для поликатионных фталоцианинов цинка и алюминия в воде ($c = 5 \times 10^{-6}$ моль/л)

№	Соединение	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	α	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$	Φ_{fl}	Φ_Δ
1	ZnPcPym ₄	677	70000	0.76	688	0.05	0.10
2	ZnPcPym ₅	677	90000	0.66	688	0.07	0.13
3	ZnPcPym _{5,5}	677	110000	0.47	689	0.09	0.19
4	ZnPcPym _{6,5}	677	170000	0.13	690	0.12	0.38
5	ZnPcPym ₈	677	180000	0	692	0.12	0.45 [15]
6	ZnPcChol ₄	677	90000	0.60	690	0.08	0.25
7	ZnPcChol ₅	680	130000	0.35	690	0.08	0.38
8	ZnPcChol _{5,5}	680	140000	0.27	692	0.09	0.46
9	ZnPcChol ₇	680	190000	0	693	0.10	0.60
10	ZnPcChol ₈	680	190000	0	694	0.11	0.65 [15]
11	ClAlPcChol ₃	680	80000	0.70	688	0.17	0.15
12	ClAlPcChol _{4,5}	681	150000	0.20	689	0.12	0.23
13	ClAlPcChol _{6,5}	682	185000	0	691	0.17	0.29
14	ClAlPcChol ₈	684	190000	0	692	0.18	0.38 [15]

наличие димеров в водных растворах спектрально регистрируется при $n \leq 5.5$. Спектры поглощения комплексов ClAlPcChol_{*n*} с $n = 6.5$ и 8 близки, однако водный раствор ClAlPcChol_{4,5}, судя по данным рис. 3, уже содержит небольшое количество димеров, которое для ClAlPcChol₃ становится весьма значительным. Таким образом, в диапазоне от $n = 3$ до $n = 8$ наблюдается значительная зависимость степени димеризации фталоцианинов от количества катионных заместителей в молекуле, определяющих эффективность электростатического отталкивания.

В табл. 1 приведены максимумы полос поглощения мономеров и соответствующие им коэффициенты молярной экстинкции для водных растворов исследуемых соединений. Можно видеть, что значения $\epsilon_{\max}$ в зависимости от степени замещения n существенно различаются. Увеличение средней степени замещения от 4 до 8 у цинковых комплексов практически не влияет на положение максимума полосы поглощения Q (табл. 1), тогда как в случае ClAlPcChol_{*n*} с увеличением количества заместителей в макроцикле от 3 до 8 наблюдается тенденция к небольшому (~4 нм) bathochromному сдвигу максимума полосы Q мономерной формы.

Для раствора, содержащего только мономеры и димеры, справедливо соотношение:

$$\epsilon_\lambda = \alpha \epsilon_\lambda^{\text{d}} + (1 - \alpha) \epsilon_\lambda^{\text{m}}, \quad (1)$$

из которого следует:

$$\alpha = (\epsilon_\lambda^{\text{m}} - \epsilon_\lambda) / (\epsilon_\lambda^{\text{m}} - \epsilon_\lambda^{\text{d}}), \quad (2)$$

где ϵ_λ , $\epsilon_\lambda^{\text{m}}$ и $\epsilon_\lambda^{\text{d}}$ – коэффициенты молярной экстинкции на длине волны λ для замещенного фталоцианина, его мономерной и димерной форм (в последнем случае – в расчете на одну молекулу фталоцианина), соответственно; α – степень димеризации (доля образующих димеры молекул красителя).

Используя выражение (2), для исследуемых комплексов при концентрации 5×10^{-6} моль/л мы оценили степень их димеризации α в воде. С учетом данных [16] величину $\epsilon_\lambda^{\text{d}}$ на $\lambda_{\max}$ поглощения мономера приняли равной 30000. Для расчета были использованы величины оптической плотности в максимуме поглощения мономерной формы, где неточность величины экстинкции димерной формы приводит к минимальной ошибке. Полученные величины α обобщены в табл. 1, а зависимость степени димеризации исследованных соединений от числа положительно заряженных заместителей приведена на рис. 4.

Прежде всего, данные рис. 4 свидетельствуют о существенном изменении степени димеризации в весьма узком интервале n : 5–7 для ZnPcPym_{*n*}, 4–6 для ZnPcChol_{*n*} и 4–3 для ClAlPcChol_{*n*}, при этом α приближается к 1 при $n < 5$, 4 и 3 для указанных серий соединений соответственно. Кроме того, из данных табл. 1 и рис. 4 можно видеть, что фталоцианины цинка серии ZnPcPym_{*n*} более агрегированы, чем соответствующие ZnPcChol_{*n*} с той же степенью замещения. Так, при уменьшении n от максимального значения ($n = 8$) степень димеризации α для серии ZnPcPym_{*n*} растет заметно быстрее, чем для соединений ZnPcChol_{*n*}. Очевидно, ок-

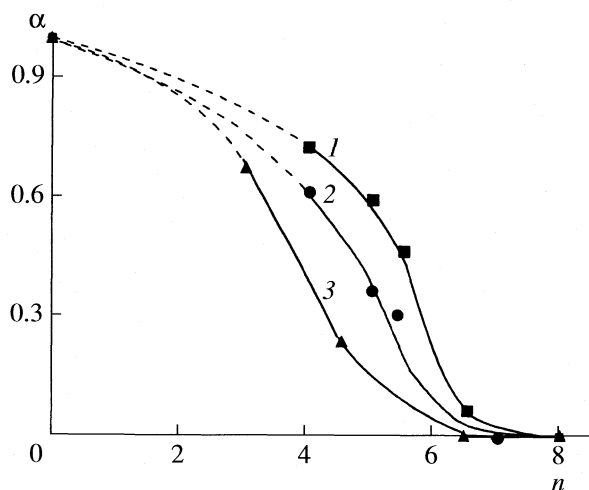


Рис. 4. Зависимость степени димеризации α соединений ZnPcPum_n (1), ZnPcChol_n (2) и ClAlPcChol_n (3) в воде от n ; концентрация 5×10^{-6} моль/л.

сиалкильные заместители у четвертичного атома азота более гидрофильны и создают большие пространственные затруднения, препятствуя агрегации, чем пиридинометильные группы. Фталоцианины алюминия ClAlPcChol_n в водном растворе менее агрегированы по сравнению с цинковыми комплексами, что в литературе связывают с наличием аксиального лиганда у атома алюминия, затрудняющего сэндвичевую ориентацию молекул при образовании агрегатов [18].

Спектры флуоресценции

Известно, что фталоцианины цинка и алюминия обладают флуоресценцией [29, 30]. Нами установлено, что исследуемые в данной работе их поликатионные производные в водном растворе также флуоресцируют. Полученные значения квантовых выходов (Φ_f) и максимумов (λ_{max}^f) флуоресценции приведены в табл. 1. Измерения показали, что во всех сериях соединений при увеличении степени замещения спектры флуоресценции незначительно (на ~ 4 нм) смещаются bathochromно (табл. 1), форма спектров при этом практически не изменяется. Величина стоксового сдвига (~ 10 нм) типична для фталоцианинов [31]. Значения Φ_f катионных цинковых комплексов в отсутствие заметной димеризации составляют 0.10–0.12, что соответствует известным значениям Φ_f для других замещенных фталоцианина цинка [29, 30], при этом различия между $\Phi_f = 0.12$ для ZnPcPum_8 и $\Phi_f = 0.10$ для ZnPcChol_8 не превышают ошибки измерения. Для обеих серий характерно снижение эффективности флуоресценции в воде при уменьшении степени замещения вследствие смещения равновесия в сторону образования димеров (табл. 1). В условиях

проведенного нами эксперимента зависимость Φ_f от димеризации была более выражена в ряду ZnPcPum_n . Измерения также показали, что все исследованные катионные фталоцианины алюминия в водном растворе имеют $\Phi_f \cong 0.17\text{--}0.22$ независимо от степени димеризации (табл. 1).

Таким образом, зависимость эффективности флуоресценции от степени замещения наиболее выражена для ZnPcPum_n , в ряду ZnPcChol_n изменения меньше, а для ClAlPcChol_n такого влияния выявлено не было, что коррелирует со степенью их димеризации в растворе.

Эффективность генерации синглетного кислорода

Квантовые выходы генерации синглетного кислорода Φ_Δ количественно характеризуют фотодинамическую активность сенсibilизаторов по механизму типа II. Значения Φ_Δ для исследуемых соединений были определены в водной среде (табл. 1). Из исследованных металлокомплексов мономерные в водном растворе ZnPcChol_8 и ZnPcChol_7 имеют наибольшие значения Φ_Δ , различающиеся в пределах ошибки измерения (0.65 и 0.60 соответственно). Уменьшение степени замещения в ZnPcChol_n и сопутствующее ему увеличение димеризации, как и следовало ожидать с учетом отсутствия у димеров способности к генерации синглетного кислорода, ведут к снижению Φ_Δ (табл. 1). По данным табл. 1 аналогичные зависимости наблюдаются также для ZnPcPum_n и ClAlPcChol_n . Величина Φ_Δ соединений ZnPcPum_n несколько ниже по сравнению с Φ_Δ фталоцианинов ZnPcChol_n той же степени замещения, что согласуется с данными [15] для соответствующих октазамещенных производных. Более низкие значения Φ_Δ для фталоцианинов алюминия по сравнению с фталоцианинами цинка (табл. 1) также согласуются с известной зависимостью Φ_Δ фталоцианинов от природы центрального атома металла в макроцикле [15, 32, 33].

Антимикробное фотодинамическое действие

Фотодинамическая эффективность сенсibilизаторов в отношении различных видов микроорганизмов зависит от многих факторов, в том числе от способности взаимодействовать с бактериальной оболочкой, проникать через нее, генерировать активные формы кислорода. Мы изучили эффективность поликатионных фталоцианинов цинка и алюминия в процессе фотоинактивации бактерий на генно-инженерном биолюминесцентном штамме *E. coli* rXen7, составляющем основу бактериальной тест-системы, и на диких штаммах колиформных бактерий (показатель ОКБ) – классических индикаторных микроорганизмах при оценке бактериального загрязнения воды.

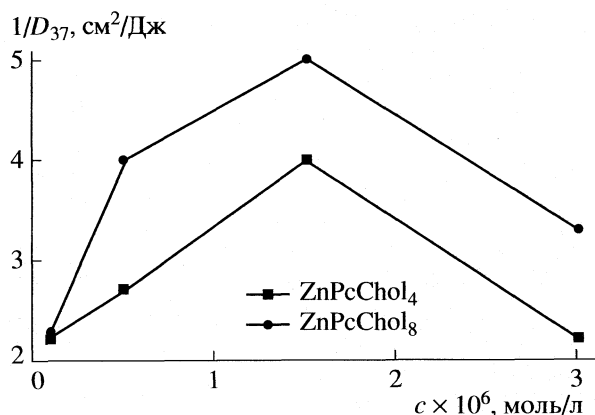


Рис. 5. Зависимость эффективности фотоиндуцированного тушения биolumинесценции штамма *E. coli* pXen7 от концентрации красителей в среде инкубации.

На рис. 5 приведены характерные зависимости эффективности фотоиндуцированного тушения биolumинесценции штамма *E. coli* pXen7 от концентрации красителей в среде инкубации на примере тетра- и окта(холинил)фталочининов цинка. Как показано ранее [24], тушение биolumинесценции коррелирует с уменьшением в тест-культуре количества колониеобразующих единиц (КОЕ). Параметр $1/D_{37}$ (величина, обратная дозе света, вызывающей тушение до уровня 37%) отражает эффективность фотодинамической инактивации бактерий или фотобактерицидную активность. Из полученных результатов следует, что $ZnPcChol_8$ с большим (в 2.6 раза) квантовым выходом генерации синглетного кислорода Φ_Δ по сравнению с $ZnPcChol_4$ проявляет и более высокую фотобактерицидную активность при концентрациях более 1×10^{-7} моль/л. При концентрации 1×10^{-7} моль/л различия недостоверны. Аналогичные данные получены и для других серий красителей. Из рис. 5 также видно, что концентрации

онные зависимости фотобактерицидной активности поликатионных фталочининов имеют максимум при 1.5×10^{-6} моль/л. Увеличение концентрации приводит к снижению фотобактерицидной активности, возможно, вследствие негативных эффектов агрегации красителей на поверхности бактериальных клеток.

В табл. 2 приведены показатели ОКБ сточной воды до и после фотодинамической обработки поликатионными фталочининами цинка и алюминия в оптимальной концентрации 1.5×10^{-6} моль/л. При уменьшении степени замещения во всех сериях исследованных соединений наблюдается снижение фотообеззараживающего эффекта. Так, при высоких степенях замещения ($n = 6.5$ и 8 для $ZnPcPym_n$, $n = 5.5-8$ для $ZnPcChol_n$ и $n = 6.5$ для $ClAlPcChol_n$) наблюдалось полное обеззараживание колиформных бактерий в воде модельного водоема. При более низких степенях замещения эффект также был значительным, однако в воде оставались жизнеспособные колиформные бактерии. Такое поведение мы в первую очередь связываем со снижением квантовых выходов Φ_Δ генерации цитотоксического синглетного кислорода агрегированными сенсibilизаторами с низкими степенями замещения.

Итак, синтезированы ряды поликатионных фталочининов цинка и алюминия, содержащих от 3 до 8 пиридинометильных либо холинильных заместителей в макроцикле. Установлено, что в водном растворе снижение степени замещения приводит к димеризации (агрегации) фталочининов, и, как правило, уменьшению эффективности флуоресценции и квантовых выходов генерации синглетного кислорода. Фотодинамическая инактивация колиформных бактерий в сточной воде поликатионными фталочининами цинка и алюминия уменьшается при снижении степени замещения вследствие падения эффективности генерации цитотоксического синглетного кислорода агрегированным сенсibilизатором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Москвы и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00191).

Таблица 2. Содержание общих колиформных бактерий (ОКБ, КОЕ/100 мл) в сточной воде до (I) и после (II) фотодинамической обработки поликатионными фталочининами цинка и алюминия

Соединение	I	II	Соединение	I	II
1	625	8	8	725	0
2	625	10	9	725	0
3	625	3	10	725	0
4	625	0	11	1500	40
5	625	0	12	1500	18
6	725	28	13	1500	0
7	725	15			

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Phthalocyanines / Ed. by F.H. Moser, Thomas, Boca Raton, Fla: CRC Press, 1983. V. 1, 2.
2. Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F. // Chem Rev. 2004. V. 104. P. 3723.
3. Dogo S., Germain J.P., Maleysson C. et al. // Thin Solid Films, 1992. V. 219. P. 251.
4. Kaliya O.L., Lukyanets E.A., Vorozhtsov G.N. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1999. V. 3. P. 592.
5. Wohrle D., Suvorova O., Gerdes R. et al. // Ibid. 2004. V. 8. P. 1020.

6. Лукьянец Е.А. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева) 1998. Вып. 5. С. 9.
7. Ackroyd R., Kelty C., Brown N. // Photochem. Photobiol. 2001. V. 74. № 5. P. 656.
8. Кузнецова Н.А., Калия О.Л. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Вып. 5. С. 36.
9. Jori G., Brown S. // Photochem. Photobiol. Sci. 2004. V. 3. P. 403.
10. Hamblin M., Hasan T. // Ibid. 2004. V. 3. P. 436.
11. Патент РФ 2281953, 2006.
12. Soncin M., Fabris C., Busetti A. et al. // Photochem. Photobiol. Sci. 2002. V. 1. P. 815.
13. Кузнецова Н.А., Грецова Н.С., Деркачева В.М. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 2. С. 325.
14. Verdree V., Pakhomov S., Su G. et al. // Fluoresc. 2007. V. 17. P. 547.
15. Makarov D., Yuzhakova O., Slivka L. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2007. V. 11. P. 586.
16. Segalla A., Borsarelli C., Braslavsky S. et al. // Photochem. Photobiol. Sci. 2002. V. 1. P. 641.
17. Zimcik P., Miletin M., Musil Z. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. V. 183. P. 59.
18. Kuznetsova N.A., Gretsova N.S., Derkacheva V.M. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. P. 147.
19. Scalise I., Durantini N. // Bioorg. Med. Chem. 2005. V. 13. P. 3037.
20. Kassab L., Dei D., Roncucci G. et al. // Photochem. Photobiol. Sci. 2003. V. 2. P. 668.
21. Minnok A., Vernon D., Schofield J. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 1996. V. 32. P. 159.
22. Jacques P., Braun A.M. // Helv. Chim. Acta. 1981. V. 64. P. 1800.
23. Nardello V., Aubry J.-M. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. P. 7361.
24. Страховская М.Г., Зарубина А.П., Жуховицкий В.Г. и др. // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 4. С. 177.
25. Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды. 4.2. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Методические указания МУК 4.2. 1018-01.
26. Патент РФ 2281952, 2006.
27. Патент РФ 2164233, 2001.
28. Edrei R., Gottfried V., Van Lier J. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1998. V. 2. P. 191.
29. Gurol I., Durmus M., Ahsen V. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2007. P. 3782.
30. Ogunsipe A., Chen J.-Y., Nyokong T. // New. J. Chem. 2004. V. 28. P. 822.
31. Atilla D., Durmus M., Yilmaz O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 3573.
32. Spiller W., Kliesch H., Wohrle D. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1998. V. 2. P. 145.
33. Ogunsipe A., Nyokong T. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2005. V. 173. P. 211.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФОСФИДА ИНДИЯ

© 2009 г. А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова

Московский институт электронной техники (Технический университет)

E-mail: pcftme@miee.ru

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

На дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М измерена теплоемкость фосфида индия в интервале 360–760 К. Рассчитаны термодинамические функции InP.

Фосфид индия сочетает в себе высокую подвижность носителей заряда, относительно большую ширину запрещенной зоны, прямой характер межзонных переходов и благоприятные теплофизические характеристики. Основные сферы использования фосфида индия: СВЧ-техника и оптоэлектроника. На основе фосфида индия изготавливают полевые транзисторы, электронные осцилляторы и усилители. Фосфид индия перспективный материал для создания быстродействующих интегральных схем малой энергоемкости и для превращения солнечной энергии в электрическую. Под воздействием напряжения фосфид индия излучает свет.

Низкотемпературная теплоемкость фосфида индия исследована в [1] в интервале 12–273.2 К и в [2] в интервале 4.5–298.15 К. Данные работ [1] и [2] очень близки: $C_{p298.15} = 45.522 \pm 0.2$ и 45.44 Дж/(моль К) соответственно. Авторы [3] измерили зависимость $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ в интервале 298–1200 К и $C_{p298.15} = 51.88$ Дж/(моль К), что значительно выше низкотемпературных данных [1] и [2].

Высокотемпературная теплоемкость твердого InP измерена в работе [4] в диапазоне 298–910 К и в [5] в интервале 800–910 К. В этих же работах измерена теплоемкость жидкого InP в диапазоне 910–1500 К [4] и в диапазоне 910–1340 К [5] (табл. 1, рисунок). Как видно из рисунка, выше температуры 910 К значения теплоемкости InP сильно отличаются друг от друга.

В нашей работе теплоемкость InP исследована в интервале 350–750 К на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М, методика измерений подробно описана в [6]. Измерение теплоемкости проводилось на монокристаллическом образце фосфида индия. Из монокристалла вырезали шайбы диаметром 9 мм и высотой 1.2 мм, которые взвешивали с точностью $\pm 2 \times 10^{-6}$ г. В качестве эталона использовался корунд, аттестованный в ВНИИФТРИ. Проводились три серии

измерений теплоемкости (каждая серия по два раза) и их результаты усреднялись. Погрешность измерений составила $\pm 3\%$, скорость сканирования образцов – 8 К/мин. Усредненные экспериментальные данные приведены в табл. 2 и на рисунке. В табл. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости в виде уравнения

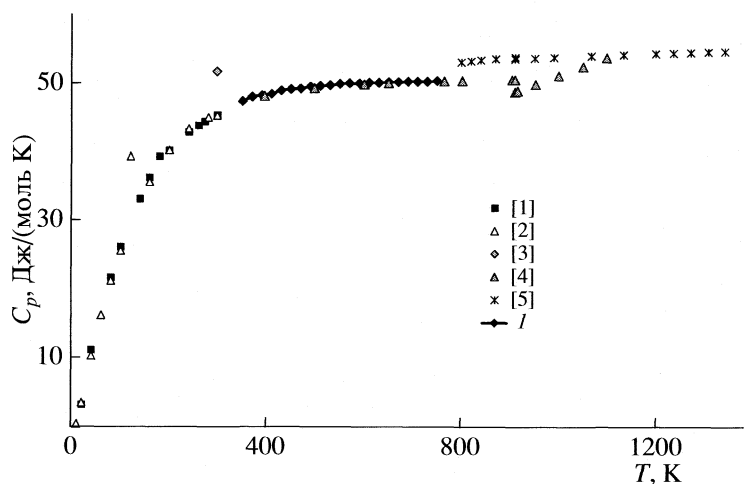
$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (1)$$

Таблица 1. Температурная зависимость (1) теплоемкости InP (Дж/(моль К))

ΔT , К	a	$b \times 10^2$	$-c' \times 10^{-5}$	Ссылка
298–910	51.34	–	4.77	[4]
910–1500	24.64	2.678	–	[4]
800–910	50.1	0.507	5.01	[5]
910–1340	53.0	0.182	6.76	[5]
350–750	53.69	–0.157	7.3	наши данные

Таблица 2. Экспериментальная зависимость теплоемкости (Дж/(моль К)) от температуры (К) InP

T	C_p	T	C_p	T	C_p
350	47.5	490	49.7	630	50.3
370	48.2	510	49.8	650	50.4
390	48.4	530	49.9	670	50.4
410	49.6	550	50.1	690	50.5
430	49.1	570	50.2	710	50.5
450	49.3	590	50.2	730	50.5
470	49.4	610	50.3	750	50.6



Температурная зависимость теплоемкости InP по нашим (I) и литературным данным.

Таблица 3. Термодинамические функции фосфида индия

T, К	C_p , Дж/(моль К)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, Дж/моль	S_T , Дж/(моль К)	Φ_T^{xx} , Дж/(моль К)
298	45.4	—	59.8	59.8
400	48.5	5389	77.3	63.8
500	50.0	11585	89.9	66.7
600	50.7	17030	100.0	71.6
700	52.1	22363	108.4	76.5
800	52.4	27627	115.6	81.1

из работ [4] и [5] и наше уравнение, при выводе которого использована стандартная теплоемкость из низкотемпературных данных [1, 2], средняя величина $C_{p298.15} = 45.48$ Дж/(моль К). Фазовый переход второго рода для InP наблюдается при температуре 910 К, поэтому в работах [4] и [5] даны соответствующие интервалы температур (табл. 1). Как видно из рисунка, наши данные хорошо согласуются с низкотемпературными данными [1, 2] и высокотемпературными [4], а данные [5], по-видимому, несколько завышены.

В табл. 3 приведены термодинамические функции, рассчитанные на основании наших данных для температур 298–800 К. Стандартная энтропия взята нами из справочника [7]. Погрешность наших данных составила $\pm 5\%$. Температура 800 К (табл. 3) получена путем экстраполяции нашего уравнения зависимости $C_p(T)$ на 50 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piesbergen U. // Z. Naturforsch. 1963. В. 18a. № 2. S. 141.
2. Yamaguchi K., Chiba Y., Yoshizawa M., Kameda K. // J. Japan Inst. Metals. 1996. V. 60. № 12. P. 1181.
3. Cox R.H., Pool M.I. // J. Chem. Eng. Data. 1967. V.12. № 2. P. 247.
4. Pankratz L.B. // US Bur. Min. Rep. Investig. 1964. № 6592. 7 p.
5. Itagaki K., Jamaguchi K. // Thermochimica Acta. 1990. V. 163. № 12. P. 1.
6. Малкова А.С., Жаров В.В., Шмойлова Г.И., Пашинкин А.С. // Журн. физ. химии 1989. Т. 63. № 1. С. 41.
7. Термодинамические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1971. Вып. 5. 532 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ $K_2[NiF_6](кр.)$

© 2009 г. С. Н. Соловьев, К. И. Шаталов

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

E-mail: snsol@muctr.ru

Поступила в редакцию 02.07.2008 г.

В калориметрах с изотермической оболочкой измерены при 298.15 К энтальпии взаимодействия $K_2[NiF_6](кр.)$ с водой и водным раствором щелочи, а также энтальпии растворения $KF(кр.)$ в разбавленных водных растворах NiF_2 и HF , энтальпия смешения растворов NiF_2 и HF . На основе этих величин и литературных данных двумя независимыми методами найдена стандартная энтальпия образования исследуемого соединения: $\Delta_f H^\circ_{K_2[NiF_6](кр.)} = -2004 \pm 8$ кДж/моль.

В рамках цикла работ по определению термодинамических функций образования комплексных соединений никеля(IV) в настоящей работе представлены результаты определения энтальпии образования гексафторникелата(IV) калия.

Измерение энтальпий взаимодействия $K_2[NiF_6](кр.)$ с водой и водным раствором КОН, энтальпии растворения KF выполнено на калориметре [1], имевшем следующие характеристики: термометрическая чувствительность 1.2×10^{-5} К, калориметрическая чувствительность 0.01 Дж, точность поддержания постоянной температуры оболочки ± 0.005 К; сопротивление термометра при 16400 Ом 298.15 К, изменение сопротивления термометра при изменении температуры на 1 К составляет 660 Ом, систематическая погрешность определения теплового значения не превышает 0.1%. Надежность работы установки проверена путем измерения энтальпии растворения $KCl(кр.)$ в воде. Полученное значение (17.42 ± 0.07 кДж/моль при моляльности раствора 0.020) в пределах погрешности совпадает с наиболее надежным литературным значением: 17.40 ± 0.02 кДж/моль [2].

Вторая калориметрическая установка [3] использовалась для измерения энтальпии смешения растворов NiF_2 и HF ; ее характеристики: термометрическая чувствительность 1×10^{-4} К, термометрическая чувствительность 0.08 Дж, точность поддержания постоянной температуры изотермической оболочки 0.05 К, систематическая погрешность определения теплового значения калориметра не более 0.1%. Надежность работы установки проверена путем измерения при 298.15 К энтальпии разбавления (10.0 мл) 3.00 м водного раствора KCl водой (140.0 г). Полученное значение

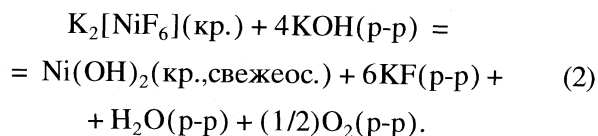
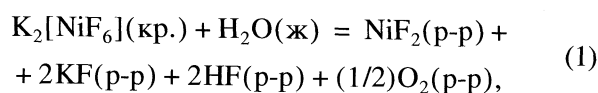
1.53 ± 0.09 кДж/моль в пределах погрешности совпадает с наиболее надежным литературным значением: 1.56 ± 0.03 кДж/моль [2].

Все использованные в работе реактивы имели квалификацию “х. ч.”. Образцы исследуемого в работе гексафторникелата (IV) калия синтезированы В.Б. Соколовым и А.В. Рыжковым в РНЦ “Курчатовский институт”. Предварительный химический анализ показал, что исследуемое соединение соответствует стехиометрическому составу с погрешностью $\pm 2\%$. Исследуемые образцы по данным РФА однофазные.

Исследуемое соединение энергично взаимодействует с водой и водным раствором щелочи, при этом наблюдается газовыделение. В серии специальных опытов установлено, что при взаимодействии 1 моль $K_2[NiF_6](кр.)$ с водой и водным раствором щелочи выделяется 15.95 ± 0.07 г газа, что говорит об окислении воды с выделением молекулярного кислорода.

Результаты измерения энтальпий взаимодействия $K_2[NiF_6](кр.)$ с водой и водным раствором щелочи представлены в таблице.

Данные химического анализа подтверждают с погрешностью $\pm 1.5\%$ справедливость протекания следующих процессов:



В уравнениях слово (p-p) относится к состоянию соответствующих соединений в разбавленном водном растворе (1) и в избытке разбавлен-

Энтальпии взаимодействия $K_2[NiF_6](кр.)$ с водой и 0.0270 м раствором КОН при 298.15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
Вода					
16410.05	0.48	27.01	30.27	29.98	248.5
16432.47	1.34	43.80	49.96	48.62	244.2
16395.74	-2.74	35.42	40.15	39.32	245.7
16425.83	1.21	31.21	35.22	34.64	246.7
16392.15	-3.84	61.78	70.07	68.58	245.5
16428.39	2.37	40.04	44.81	44.44	248.8
16405.24	-0.05	33.91	38.34	37.67	246.5
16425.02	1.50	44.85	51.18	49.78	244.0
16404.37	-4.77	80.86	92.42	89.75	243.6
16430.88	3.74	62.41	69.76	69.27	249.1
16399.49	-0.15	27.73	31.03	30.78	248.9
Раствор КОН					
16450.21	-5.27	105.64	73.17	117.26	402.1
16501.45	15.42	105.94	73.72	117.59	400.2
16512.33	27.14	136.82	94.88	151.87	401.6
16470.14	5.46	124.94	86.44	138.68	402.5
16511.97	18.35	143.71	100.15	159.52	399.6
16446.74	-15.56	139.67	96.58	155.03	402.7
16500.87	18.13	120.55	84.16	133.81	398.9
16452.63	-10.17	115.15	79.93	127.82	401.2

Обозначения: t_0 – начальная температура главного периода калориметрического опыта, δ – поправка на теплообмен, ΔR – исправленное изменение температуры в течение главного периода калориметрического опыта, g – навеска вещества, Q – количество теплоты в калориметрическом опыте за счет взаимодействия, ΔH – энтальпия взаимодействия; $\Delta H_{cp} = -401.1$ (КОН) и -246.5 кДж/моль (H_2O); $\sigma = 0.5$ (КОН) и 0.7 кДж/моль (H_2O); $\sigma_{t_{0,05}} = 1.2$ (КОН) и 1.5 кДж/моль (H_2O).

ного водного раствора КОН (2). Согласно данным справочников [4, 5] растворимость кислорода в воде при 298.15 К такова, что кислород, образующийся по реакциям (1) и (2), находится в растворе при навесках $K_2[NiF_6](кр.)$ менее 86 мг. В случае больших навесок при расчетах энтальпий образования вводилась поправка, учитывающая тот факт, что часть кислорода выделилась из раствора.

С целью анализа вопроса о возможном взаимодействии компонентов растворов, полученных в результате калориметрических опытов, измерены: энтальпия растворения $KF(кр.)$ в 0.0016 м растворе NiF_2 ; энтальпия растворения $KF(кр.)$ в 0.0032 м растворе HF ; энтальпия смешения 0.012 м раствора NiF_2 (20.0 мл) с 0.0037 м раствором HF (130.0 г). В результате установлено, что энталь-

пия растворения $KF(кр.)$ в 0.0016 м растворе NiF_2 и 0.0032 м растворе HF в пределах погрешности совпадают с энтальпией растворения $KF(кр.)$ в воде при той же концентрации соли; энтальпия взаимодействия компонентов в системе $NiF_2 - HF - H_2O$ при указанных выше концентрациях с погрешностью ± 0.5 кДж/моль равна нулю.

При вычислении величин энтальпий образования, учитывая низкие концентрации растворов и погрешность промежуточных термохимических величин, принимали энтальпии образования NiF_2 , HF , KF в растворах равными энтальпиям образования этих индивидуальных веществ в водных растворах при тех же концентрациях. Энтальпия образования воды в растворах принималась равной стандартной энтальпии образования воды

при 298.15 К. Названные величины взяты из справочника [2]. При расчете погрешности энтальпии образования исследуемого соединения учтены погрешности всех промежуточных величин, а также погрешности, вносимые сделанными допущениями.

В результате выполненных расчетов стандартная энтальпия образования $K_2[NiF_6](кр.)$ при 298.15 К найдена равной -2010 ± 10 кДж/моль (1); -1994 ± 15 кДж/моль (2). Средняя взвешенная величина составила -2004 ± 8 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев С.Н., Фирер А.А., Дупал А.Я. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1981. Вып. 1–10.
3. Соловьев С.Н., Власова И.В., Горячева Т.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 761.
4. Справочник по растворимости / Под ред. В.В. Кафарова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1969. Т. 3.
5. Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СИСТЕМЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ТЕТРАГИДРОФУРАН В ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ 0–20 МОЛ. % ТЕТРАГИДРОФУРАНА

© 2009 г. М. Н. Родникова*, Д. Б. Каюмова*, Л. Я. Цветкова**, И. А. Солонина*

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

**Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

E-mail rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.07.2008 г.

С помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC204F1 измерена теплоемкость системы этиленгликоль (ЭГ) – тетрагидрофуран (ТГФ) в интервале температур 0–50°C и концентраций 0–20 мол. % ТГФ. При 5 мол. % ТГФ обнаружен максимум теплоемкости, значительно увеличивающийся с повышением температуры. Предполагено, что появление данного максимума связано с микрорасслаиванием в области концентраций 5–10 мол. % ТГФ. Расслаивание с нижней критической точкой в данной области концентраций визуально не обнаружено вплоть до 95°C.

Тетрагидрофуран (ТГФ) – циклический эфир, молекула которого обладает сравнительно небольшим дипольным моментом (1.75D [1]), является широко используемым растворителем в различных областях химической и фармацевтической промышленности. Строение его молекулы позволяет предполагать сольвофобный характер сольватации в растворителях с пространственной сеткой водородных связей, к которым относятся и вода, и этиленгликоль (ЭГ) [2]. Водная система с ТГФ имеет замкнутую область расслаивания в интервале концентраций 9.5–39 мол. % ТГФ. Нижняя точка расслаивания 72°C, верхняя точка 137°C [3]. При температуре ниже 4.5°C и концентрации ~5.6 мол. % ТГФ образуется весьма устойчивый клатрат ТГФ · 16.98H₂O [4–6]. В водных растворах ТГФ при температурах 10–50°C основные признаки гидрофобности – максимум теплоемкости и минимум молярно- парциального объема ТГФ – обнаружены не были [7, 8]. Представляло интерес исследовать сольвофобные эффекты в другом растворителе с пространственной сеткой водородных связей – ЭГ. В настоящей работе методом сканирующей калориметрии были исследованы этиленгликолевые растворы ТГФ. Была определена теплоемкость системы ЭГ – ТГФ в области температур 0–50°C и концентраций 0–20 мол. % ТГФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные вещества (ЭГ и ТГФ марки Мерк с чистотой 99% для ЭГ и 99.9% для ТГФ) применяли без предварительной очистки. Растворы готовили гравиметрически. Все операции по отбору проб проводили в сухом боксе в токе сухого азота. Измерения проводили с помощью диф-

ференциального сканирующего калориметра DSC204F1 производства фирмы Netzsh Geratebau, Германия. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [9]. Точность определения теплоемкости составляла 2%. В калориметрическую ампулу помещали ~20 мг исследуемого раствора. Средняя скорость нагрева ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Опыты проводили в атмосфере аргона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты представлены на рис. 1 в виде концентрационных зависимостей теплоемкости достаточно разбавленных этиленгликолевых растворов ТГФ при 6, 24, 34 и 48°C. При концентрации 5.04 мол. % ТГФ обнаружен максимум теплоемкости, величина которого увеличивается с возрастанием температуры. Для 17 температур были рассчитаны отклонения от аддитивности теплоемкости в системе ЭГ – ТГФ. Полученные результаты представлены на рис. 2 в виде концентрационных зависимостей отклонения теплоемкости от аддитивности. Температурные зависимости отклонения теплоемкости от аддитивности для всех исследованных концентраций представлены на рис. 3.

Из представленных на рис. 1–3 результатов видно, что концентрация 5.04 мол. % ТГФ является особой. Именно при этой концентрации обнаружены максимум теплоемкости и максимум отклонения теплоемкости от аддитивности. И температурная зависимость отклонения теплоемкости от аддитивности наибольшая для этой концентрации раствора. Подобные острые максимумы теплоемкости растворов неэлектролитов в области до-

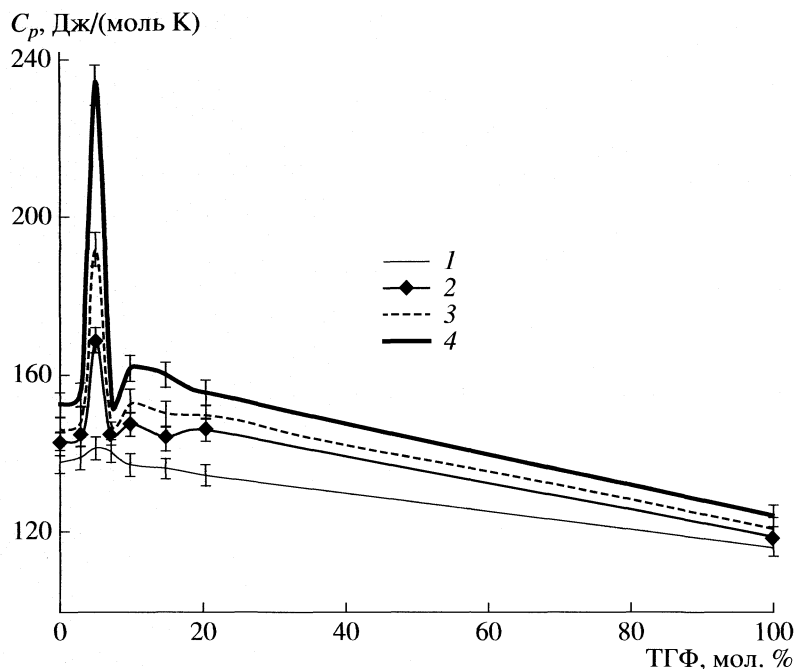


Рис. 1. Концентрационные зависимости теплоемкости этиленгликолевых растворов ТГФ при 6 (1), 24 (2), 34 (3) и 48°C (4).

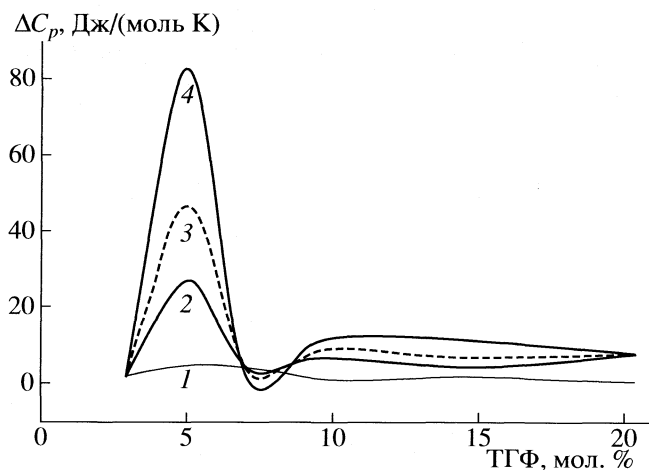


Рис. 2. Концентрационные зависимости отклонения теплоемкости от аддитивности для этиленгликолевых растворов ТГФ при 6 (1), 24 (2), 34 (3) и 48°C (4).

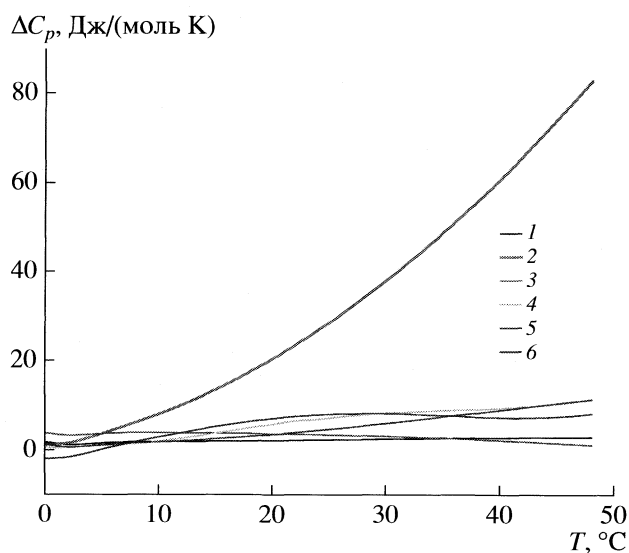


Рис. 3. Температурные зависимости отклонения теплоемкости от аддитивности для исследованных концентраций: 1 – 2.95, 2 – 5.04, 3 – 7.07, 4 – 9.78, 5 – 14.82, 6 – 20.39 мол. % ТГФ.

статочны малых концентраций характерны для сольвофобных эффектов. Это кажется логичным объяснением поведения этиленгликолевых растворов ТГФ. Удивляет температурная зависимость полученного максимума теплоемкости. Увеличение максимума с повышением температуры можно объяснить расслаиванием раствора при достаточно высоких температурах, существованием нижней критической точки расслаивания. Поведение теплоемкости вблизи критических точек рассмотрено в работе [10]. К сожалению, нам

не удалось визуально обнаружить расслаивание в области 5–10 мол. % ТГФ при нагревании растворов вплоть до 95°C. Вероятно, расслаивание начинается при более высокой температуре.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32605) и Программой ОХ-2.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
2. *Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
3. *Lejcek P., Matous J., Novak J.P., Pick J.* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. P. 927.
4. *Ross R.G., Andersson P.* // Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 881.
5. *Whit M.A., MacLean M.T.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1380.
6. *Gough S.R., Davidson D.W.* // Can. J. Chem. 1971. V. 49. P. 2691.
7. *Kiyohara O., Perron G., Desnoyers J.E.* // Ibid. 1975. V. 53. P. 2593.
8. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах М.: Наука, 1987.
9. *Hohme G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F.* Differential scanning calorimetry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. P. 299.
10. *Чабан И.А.* // ЖЭТФ. В печати.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.68

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОДУКТАХ УДАРНО-ВОЛНОВЫХ РЕАКЦИЙ НА СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ФРОНТА РЕАКЦИИ

© 2009 г. С. С. Бацанов*, Ю. А. Гордополов**

*Центр высоких динамических давлений ВНИИФТРИ, Менделеево, Московская область

**Российская академия наук, Институт структурной макрокинеки и проблем материаловедения,
Черноголовка, Московская область

E-mail: batsanov@gol.ru

Поступила в редакцию 21.07.2008 г.

Показано, что обратимые фазовые превращения в продуктах ударно-волновых реакций регулируют скорость твердофазной детонации, придавая ей пульсирующий характер. Отмечено, что расчеты скоростей реакций согласуются с экспериментом.

Процесс детонации взрывчатых веществ, как известно, связан с быстрым протеканием экзотермической реакции разложения с выделением газообразных продуктов. В [1] впервые поставлен вопрос о возможной безгазовой детонации, когда сверхбыстрая твердофазная реакция протекает с выделением тепла и расширением объема. Авторы [2–5] рассмотрели термодинамические аспекты возникновения ударной волны (УВ) в результате твердофазной реакции и предложили различные модели явления. Однако, возможности влияния структурных превращений продуктов реакции на динамику твердофазной детонации в литературе до сих пор не обсуждалась.

В результате реакций Be, Zn и Cd с халькогенами при нормальном или невысоких давлениях образуются соединения структурного типа ZnS (координационное число 4) с небольшим увеличением объема [6], которые при повышении давления испытывают фазовые переходы в структуру NaCl (с координационным числом 6) со сжатием тела на ~20% [7]. Поэтому, когда давление в ходе твердофазной детонации достигает уровня фазового перехода в продукте, расширение системы сменяется ее сжатием и процесс останавливается. После этого начинается затухание УВ и падение давления до уровня обратного перехода структурного типа NaCl → ZnS, после чего снова увеличивается объем вещества и возобновляется процесс. Таким образом, фазовые превращения в продуктах реакции при высоких динамических давлениях, идущие с изменением объема, должны привести к пульсации скорости УВ.

Этим качественным рассуждениям можно придать количественную форму. Так, из законов сохранения массы и импульса при образовании УВ следует, что

$$D^2 = V_0^2 \frac{p}{V_0 - V}, \quad (1)$$

где D – скорость УВ, p – давление, V_0 и V – соответственно объемы исходного и сжатого тела. Из уравнения (1) видно, что увеличение V при твердофазной реакции повышает D , а фазовый переход с уменьшением V – снижает скорость УВ. Верхний предел скорости твердофазной детонации можно оценить по формуле

$$D = \frac{a}{2} + \left(\left(\frac{a}{2} \right)^2 + b p_{tr} V_0 \right)^{1/2}, \quad (2)$$

которая следует из уравнения ударной адиабаты

$$D = a + bU \quad (3)$$

и закона сохранения импульса

$$pV_0 = DU, \quad (4)$$

где U – скорость движения массы за фронтом УВ, a и b – коэффициенты, определяемые модулями упругости [8]. В таблице приведены a и b для монокристаллических веществ, рассчитанные по данным [7], и для пористых тел ($m = V_{00}/V_0$, где V_{00} – объем порошка) по методу [9], а также значения давлений фазовых переходов и результаты расчетов скоростей УВ по уравнению (2).

С этими расчетами можно сопоставить экспериментальные скорости, полученные нами в системе Zn + S [10], где в порошке стехиометрического состава, помещенном в стальную цилиндрическую оболочку, после ударного инициирования возникла твердофазная реакция, сформировавшая УВ со средней скоростью 2.2 км/с на базе 200 мм. Однако, по мере прохождения фронта реакции через образец его скорость изменялась, как показано на рисунке. Как можно видеть из графика,

Параметры адиабат, давления фазовых переходов (p) и максимальные скорости детонации (D) в халькогенидах ряда металлов

Образец	a , км/с	b	V_0 , см ³ /г	a , км/с	b	p , ГПа	D , км/с	
	$m = 1$			$m = 1.5$			$m = 1.5$	$m = 1$
BeS	6.656	1.125	0.4212	1.883	1.747	51	8.5	9.3
BeSe	4.625	1.25	0.2320	1.357	1.741	56	5.2	7.0
BeTe	3.612	1.25	0.2076	0.945	1.822	35	4.0	5.2
ZnS	4.314	1.35	0.2441	0.508	2.390	15.7	3.9	5.3
ZnSe	3.478	1.35	0.1891	0.436	2.351	13.6	3.2	4.3
ZnTe	2.977	1.475	0.1772	0.359	2.389	9.5	2.6	3.6
CdS	3.646	1.50	0.2067	0.132	2.959	3.2	1.8	3.9
CdSe	3.095	1.575	0.1742	0.042	2.139	2.0	1.0	3.3
CdTe	2.729	1.75	0.1704	0.088	2.005	3.4	1.3	3.1

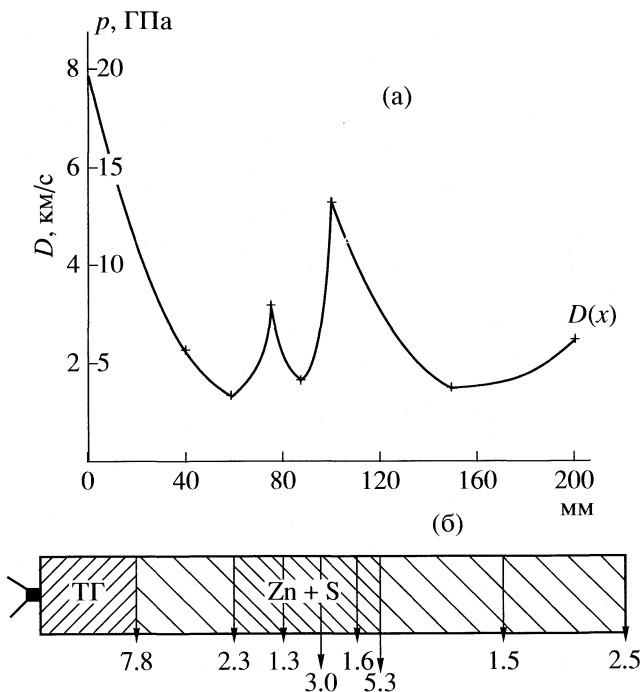
максимальная скорость движения фронта реакции в смеси Zn + S (5.3 км/с) совпадает с оценкой предела скорости, которую допускает фазовый переход ZnS в структуру B1 (таблица).

Таким образом, скорость УВ-реакции изменяется пульсирующим образом в пределах существования обеих фаз ZnS. Следовательно, твердофазная детонация невозможна, если продукт реакции при высоком давлении испытывает необратимый фазовый переход в плотную модификацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-08-01454).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев А.Ф., Налбандян А.Б. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 46. № 3. С. 113.
2. Boslough M.B. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 3. P. 1639.
3. Bennett L.S., Horie Y. // Shock Waves. 1994. V. 4. № 3. P. 127.
4. Гордолов Ю.А., Трофимов В.С., Мержанов А.Г. // Докл. РАН. 1995. Т. 341. № 3. С. 327.
5. Merzhanov A.G., Gordolov Yu.A., Trofimov V.S. // Shock Waves. 1996. V. 6. № 3. P. 157.
6. Бацанов С.С. // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 32. № 1. С. 115.
7. Batsanov S.S. Experimental Foundations of Structural Chemistry. Moscow: Univ. Press, 2008.
8. Ruoff A.L. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 13. P. 4976.
9. Афанасенков А.Н., Богомолов Б.М., Воскобойников И.М. // ПМТФ. 1969. № 4. С. 137.
10. Guriev D.L., Gordolov Y.A., Batsanov S.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 024102.



Изменение скорости движения фронта реакции на базе 200 мм (а); схема экспериментальной сборки и численные значения скорости по этапам (б); ТГ – инициатор реакции.