

Том 83, Номер 11

ISSN 0044-4537

Ноябрь 2009



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 83 № 11 2009 Ноябрь

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*),
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин,
Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*),
С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 8-499-238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство “Наука”

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 11, 2009

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства жидкости и пара в системе кадмий—таллий—свинец <i>В. Н. Володин</i>	2005
Термодинамика сублимации молекулярных кристаллов фенаматов <i>А. О. Суров, Г. Л. Перлович</i>	2011
Термодинамические свойства комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами <i>Г. А. Березовский, Д. П. Пищур, О. Г. Шакирова, Л. Г. Лавренова</i>	2015
Условия образования и физико-химические свойства фаз $Nd_{1-x}Ba_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ <i>Е. А. Филонова, А. Н. Петров</i>	2020
Динамические критерии плавления—кристаллизации <i>С. С. Бацанов</i>	2024
Термохимия реакций комплексообразования ионов 3d-переходных металлов с L-серином в водном растворе <i>Л. А. Кочергина, О. М. Дробилова</i>	2030

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Новые неплатиновые электрокатализаторы на основе Ru для прямого окисления этанола в щелочном топливном элементе <i>М. Р. Тарасевич, В. Н. Титова, А. А. Явич, Н. В. Петрова, В. А. Богдановская</i>	2039
Получение водорода каталитическим пиролизом этанола на никелевом катализаторе <i>Н. В. Лапин, А. Н. Редькин, В. С. Бежко, А. Ф. Вяткин</i>	2044
Распад виниловых эфиров как двухцентровая синхронная реакция <i>Т. С. Покидова, А. Ф. Шестаков</i>	2049
Окисление толуола на оксидах переходных металлов <i>И. С. Томский, М. В. Вишнецкая, Ю. Н. Руфов</i>	2057
Механизм реакции гетерогенно-каталитического монооксидирования производных тиафена в S-положении пероксидом водорода <i>И. Т. Нагиева</i>	2062

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Исследование кислотно-основных реакций по Луксу—Флуду в расплаве KBr при 800°C <i>Т. П. Реброва, В. Л. Чергинец, Т. В. Пономаренко</i>	2068
Физико-химические свойства низкотемпературной ионной жидкости бромид серебра — бромид 1-бутил-3-метилимидазолия <i>Е. П. Гришина, Л. М. Раменская, А. М. Пименова</i>	2072
Ion—solvent and Ion—ion Interactions of Phosphomolybdic Acid in Aqueous Solution of Catechol at 298.15, 308.15, and 318.15K <i>M. N. Roy, R. S. Sah, P. Pradhan and P. K. Roy</i>	2076
Диаграммы растворимости тройных систем иодид калия—вода—этанол и иод—вода—этанол при 25°C <i>Т. М. Варламова, Е. М. Рубцова, С. П. Муштакова</i>	2085

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Optical Rotation and Two Chiral C Atoms of Aliphatic Cyclic Dipeptides <i>Hui Fu, Rui-yan Hou, Xin-ming Zhou, Zheng-yu Zhou, An-guo Zhang, Zhao-kun Jia</i>	2089
--	------

- Влияние растворителя на агрегацию тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения(II)
*А. Д. Гришина, В. И. Золотаревский, Ю. Г. Горбунова, Л. Я. Перешивко,
Ю. Ю. Енакиева, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, А. В. Ванников, А. Ю. Цивадзе* 2096

- Строение мономерных несольватированных и слабосольватированных
(Me₂Cu)Li и (Me₂Cu)Cu
П. М. Полещук, П. И. Демьянов, В. С. Петросян 2102

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Структурно-фазовое состояние смесей фуллеренов C₆₀–C₇₀
М. А. Еремина, Р. М. Никонова, В. И. Ладьянов, В. В. Аксенова 2113
- Растворимость C₆₀Bг_n (n = 6, 8, 24) в органических растворителях
*К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, В. А. Кескинов, А. К. Пяртман,
В. В. Яковлев, О. В. Арапов* 2124

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Проводимость полупроводникового диоксида олова в сухом воздухе –
результат химических превращений и хемосорбции кислорода
В. В. Малышев 2130
- Хемосорбция O₂, H₂ и пара H₂O на Cr₂O₃: молярные тепловые эффекты,
скорости и механизмы хемосорбции
В. Е. Островский, Е. А. Кадышев, Б. В. Гостев, А. Л. Ланидус 2137
- Гидратация катионообменных мембран, сорбирующих основные аминокислоты
Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев 2145
- Сорбция молибдена полимерными хелатообразующими сорбентами
с функциональной о-гидрокси(1-азо-1'-о')-гидроксигруппировкой
Н. Н. Басаргин, Э. Р. Оскотская, П. Е. Симаков, Ю. Г. Розовский 2148

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Трехмерная тонкослойная хроматография
В. Г. Березкин, Н. Ю. Кулакова 2153
- Газохроматографическое определение взаимной растворимости компонентов
бинарных гетерофазных систем органических растворителей
И. Г. Зенкевич, А. С. Кушакова 2158
- Изотермы проницаемости бинарных подвижных фаз
для жидкостной хроматографии
О. Б. Рудаков, Л. В. Рудакова, Е. А. Подолова, Л. Г. Барсукова 2165

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Электрохимия нитронил- и иминонитроксидов
*Ю. Г. Будникова, Т. В. Грязнова, М. К. Кадиров, Е. В. Третьяков,
К. В. Холин, В. И. Овчаренко, Р. З. Сагдеев, О. Г. Синяшин* 2169

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Особенности адсорбционного взаимодействия гуминовых кислот с биоцидами
Е. В. Мальцева, А. А. Иванов, Н. В. Юдина 2175

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Модельные T–x₁–x₂-диаграммы состояния с верхними и нижними
критическими температурами расслоения жидкости
в исходных бинарных системах
К. А. Халдоаяниди 2180

О поляризации ионных кристаллов <i>К. Б. Поярков, С. М. Гаврилкин, С. С. Бацанов</i>	2185
Фазовый переход жидкость—пар при понижении давления в системе свинец—висмут <i>В. Н. Володин</i>	2187

ДИСКУССИИ

Парадоксы электрохимии и их разрешение <i>Р. Р. Салем</i>	2190
--	------

ХРОНИКА

Иосиф Залманович Фишер (к 90-летию со дня рождения)	2199
---	------

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 669.73'873'4.017.11-971

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ И ПАРА В СИСТЕМЕ КАДМИЙ–ТАЛЛИЙ–СВИНЕЦ

© 2009 г. В. Н. Володин

Институт ядерной физики Национального ядерного центра Республики Казахстан, Алматы

E-mail: volodin@inp.kz

Поступила в редакцию 11.04.2008 г.

На основании величин давления пара кадмия, определенного методом точек кипения (изотермический вариант), найдены термодинамические характеристики паровой и конденсированной фаз системы кадмий–таллий–свинец в области существования жидких растворов, представленные температурно-концентрационными зависимостями. Диаграмма состояния дополнена фазовым переходом жидкость–пар при атмосферном давлении и в вакууме (100 Па) с определением границ области сосуществования жидкости и пара.

Присутствие в черновом кадмии примесей таллия, свинца и других элементов делает возможным их взаимодействие между собой в жидких многокомпонентных растворах, что может повлиять на характеристики сплавов и термодинамические свойства паровой фазы и, следовательно, показатели дистилляционного процесса – основного передела при рафинировании кадмия. Это представляет практический и научный интерес.

Поскольку дистилляционные процессы для указанных металлов осуществляют, как правило, в среднем вакууме, важным является нахождение границ фазового перехода жидкость–пар при низких давлениях – температуры кипения и соответствующего ей состава паровой фазы. При определении границ фазового перехода необходима температурно-концентрационная зависимость парциального давления пара каждого из металлов, составляющих тройную систему. Определению этих величин посвящено настоящее исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов по определению давления пара использовали метод интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема для тройных систем, предложенный Даркеном, в котором состав сплавов изменяют по разрезам с постоянным соотношением компонентов на прямой, проходящей через вершину, соответствующую одному из трех чистых компонентов. Определяли давление пара кадмия для разрезов с постоянными соотношениями таллия к свинцу, равными 0.5 и 2. Это в совокупности с данными о граничных системах таллий–кадмий [1], кадмий–свинец [2] и таллий–свинец [3, 4], полученными нами ранее, позволило определить парциальные характеристики трех со-

ставляющих на основании свойств только одного из компонентов тройной системы – кадмия.

Давление пара кадмия над сплавами определяли методом точек кипения (изотермический вариант), отличие которого – учет количества испарившегося кадмия и изменения состава до достижения точки кипения [5]. Для определения давления пара кадмия использовали сплавы, содержащие 20, 40, 60 и 80 ат. % Cd, при соотношении $Tl:Pb$, равном 0.5 и 2.

Приготовление сплавов выполняли плавлением соответствующих количеств кадмия (99.999 мас.% основного элемента), таллия (99.99 мас. %) и свинца (99.999 мас. %) в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре, на 40–50 К превышающей линию ликвидуса для каждого состава, и выдержке при этой температуре 3 часа с периодическим (2–3 раза) перемешиванием путем встряхивания ампулы. По окончании выдержки во избежание неравномерного распределения компонентов при кристаллизации производили закаливание в воде.

В связи с отсутствием процесса кипения металлических растворов вследствие высокой плотности составляющих температуру кипения считали равной температуре, при которой сумма парциальных давлений кадмия, таллия и свинца равна атмосферному давлению (101325 Па) или 100 Па – давлению при котором, как правило, осуществляют процесс дистилляционного рафинирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментальных определений давления пара кадмия (p_{Cd}) для разрезов с постоянным соотношением таллия и свинца и его активности, найденной как отношение давления

Таблица 1. Давление пара (p_{Cd}) и активность кадмия (a_{Cd}) в системе кадмий–таллий–свинец при мольном соотношении таллий–свинец, равном 2 и 0.5 (Δ – погрешность; x_i , ат. %)

x_{Cd}	x_{Tl}	T , К	p_{Cd} , кПа (опыт)	p_{Cd} , кПа (расчет)	a_{Cd} (расчет)	Δ , %
79.61	13.59	723	0.571	0.527	0.8456	+8.35
79.55	13.63	773	1.430	1.546	0.8409	–7.50
79.70	13.53	1033	77.810	78.206	0.8283	–0.50
79.66	13.56	1033	81.420	78.180	0.8281	+4.14
59.73	26.85	773	1.440	1.383	0.7520	+4.12
59.80	26.80	773	1.373	1.382	0.7515	–0.65
59.68	26.88	1073	103.840	101.417	0.6942	+2.39
59.71	26.86	1073	97.170	101.447	0.6945	–4.22
39.85	40.10	773	1.078	1.140	0.6198	–5.44
39.77	40.15	773	1.092	1.138	0.690	–4.04
39.54	40.31	1073	79.130	77.187	0.5284	+2.52
39.47	40.35	1073	78.211	77.085	0.5277	+1.46
19.43	53.71	773	0.711	0.682	0.3707	+4.25
19.48	53.68	773	0.640	0.683	0.3715	–6.30
18.87	54.09	1073	41.500	41.412	0.2835	+0.21
18.63	54.25	1073	41.433	40.941	0.2803	+1.20
79.42	6.86	773	1.490	1.540	0.8375	–3.25
79.38	6.87	773	1.530	1.540	0.8373	–0.65
78.89	7.04	1023	70.118	69.094	0.8206	+1.48
78.95	7.02	1023	68.780	69.130	0.9210	–0.51
58.73	13.76	773	1.458	1.352	0.7354	+7.84
59.27	13.58	773	1.437	1.357	0.7382	+5.90
57.38	14.21	1073	95.860	96.350	0.660	–0.51
57.81	14.06	1073	96.575	96.839	0.6629	–0.27
38.81	20.40	773	1.139	1.097	0.5967	+3.80
38.63	20.46	773	0.991	1.094	0.5950	–9.41
37.78	20.74	1073	71.213	70.603	0.4833	+0.86
37.94	20.69	1073	71.514	70.830	0.4849	+0.97
19.83	27.02	773	0.596	0.648	0.3525	–8.02
18.83	27.06	773	0.657	0.645	0.351	+1.86
18.12	27.29	1073	35.880	36.949	0.2529	–2.89
18.26	27.25	1073	38.411	37.363	0.2558	+2.90

пара над сплавом к давлению пара над чистым компонентом, приведены в табл. 1 и аппроксимированы (с привлечением данных о граничных системах) зависимостью:

$$\begin{aligned} \ln p_{\text{Cd}(\text{Cd-Tl-Pb})}, [\text{Па}] = & (-4101.2x_{\text{Cd}}^4 + 5265.1x_{\text{Cd}}^3 - \\ & - 293.13x_{\text{Cd}}^2 - 454.94x_{\text{Cd}} - 415.83)x_{\text{Tl}}T^{-1} + \\ & + (1794.6x_{\text{Cd}}^3 - 2026x_{\text{Cd}}^2 - 944x_{\text{Cd}} - 10920.6)T^{-1} + \\ & + (8.622x_{\text{Cd}}^4 - 14.684x_{\text{Cd}}^3 + 6.477x_{\text{Cd}}^2 - \\ & - 1.238x_{\text{Cd}} + 0.823)x_{\text{Tl}} + (-1.118x_{\text{Cd}}^3 + 1.046x_{\text{Cd}}^2 - \\ & - 0.889x_{\text{Cd}} + 24.126 + \ln x_{\text{Cd}}), \end{aligned} \quad (1)$$

при условии $x_{\text{Cd}} + x_{\text{Tl}} + x_{\text{Pb}} = 1$, где x_{Cd} , x_{Tl} , x_{Pb} – содержание Cd, Tl и Pb в сплаве.

Выбор вида аппроксимационной поверхности обусловлен тем, что зависимость давления пара элементов от температуры экспоненциальна, а в виде $\ln p_i = A/T + B$ является линейной функцией как для чистого металла, так и для определенной концентрации металла в сплаве. Представление коэффициентов A и B в виде функций концентрации одного металла $f(x_{\text{Cd}})$ позволяет аппроксимировать парциальные характеристики его в граничных двойных системах и разрезах тройной системы. Далее, вводя зависимость коэффициентов функции $f(x_{\text{Cd}})$ от концентрации второго или третьего компонента (здесь x_{Tl}) представляется возможным описание парциальной характеристики для тройной системы в целом. Средняя погрешность отклонения экспериментальных данных от аппроксимирующей зависимости составила 3.38%.

Составы сплавов, приведенных в таблице, рассчитаны вычитанием массы кадмия от исходного в навеске, испарившегося от начала эксперимента до достижения давления, соответствующего температуре кипения, в предположении испарения только кадмия и сохранении соотношения таллия и свинца. Давление пара в каждом случае отнесено к составу сплава в точке кипения. Давления пара кадмия (Па), рассчитанные по уравнению (1) и соответствующие активности также представлены в табл. 1. Общая погрешность измерений (5.88%) определена как сумма относительных погрешностей независимых измерений: температуры — 1% (от нижнего предела), давления — 1%, взвешивания — 0.5%, аппроксимации экспериментальных данных 3.38.

Температурно-концентрационные зависимости парциальных давлений пара таллия (p_{Tl}) и свинца (p_{Pb}) (Па), полученные интегрированием уравнения Гиббса—Дюгема представлены выражениями:

$$\begin{aligned} \ln p_{\text{Tl}(\text{Cd-Tl-Pb})} = & (-9406.9x_{\text{Tl}}^4 + 14808x_{\text{Tl}}^3 - \\ & - 7743.3x_{\text{Tl}}^2 + 2547.6x_{\text{Tl}} - 205.4)x_{\text{Pb}}T^{-1} + \\ & + (-669.75x_{\text{Tl}}^3 + 2221.8x_{\text{Tl}}^2 - 2504.7x_{\text{Tl}} - 18434.75)T^{-1} - \\ & - 0.4544x_{\text{Pb}} + 22.7327 + \ln x_{\text{Tl}}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \ln p_{\text{Pb}(\text{Cd-Tl-Pb})} = & (1593.5x_{\text{Pb}}^4 - 1785.1x_{\text{Pb}}^3 - \\ & - 383.16x_{\text{Pb}}^2 + 19.23x_{\text{Pb}} + 555.53)x_{\text{Cd}}T^{-1} + \\ & + (-1751x_{\text{Pb}}^3 + 4574.8x_{\text{Pb}}^2 - 4080.8x_{\text{Pb}} - 20905.3)T^{-1} + \\ & + (0.618x_{\text{Pb}} - 0.618)x_{\text{Cd}} + \\ & + (0.943x_{\text{Pb}}^3 - 2.462x_{\text{Pb}}^2 + 2.197x_{\text{Pb}} + 21.843 + \ln x_{\text{Pb}}). \end{aligned} \quad (3)$$

На основании зависимостей (1)–(3) определены границы фазового перехода жидкость–пар: температура кипения сплавов во всем интервале концентраций и соответствующий каждой температуре кипения состав паровой фазы (пропорциональный парциальным давлениям кадмия, таллия и свинца над кипящим раствором определенного состава). Линии, образующие поверхности изменения температуры кипения от состава и изменения состава пара над кипящими растворами с изменением состава кипящих растворов, соответствуют границам области сосуществования жидкости и пара в тройной системе. Рассчитанные таким образом границы фазовых переходов жидкость–пар для 101325 и 100 Па в системе кадмий–таллий–свинец приведены на рис. 1.

Температура кипения сплавов и соответствующий ей состав паровой фазы для сечений концентрационного треугольника с постоянным соотношением таллия и свинца приведены в табл. 2.

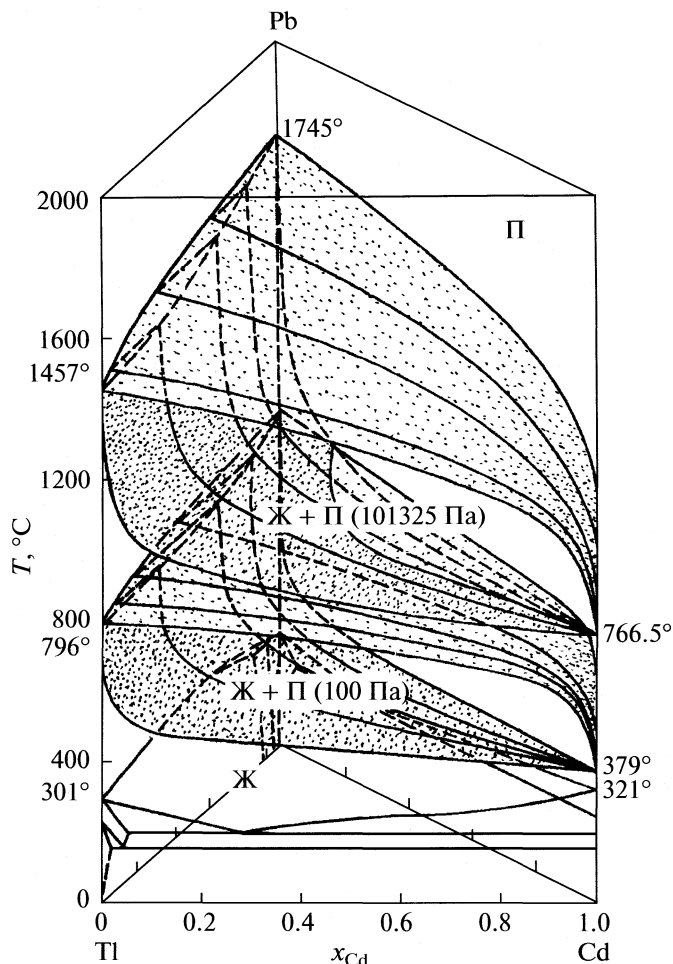


Рис. 1. Фазовый переход жидкость–пар при атмосферном давлении и 100 Па в системе кадмий–таллий–свинец.

На рис. 1 видно, что область существования жидких растворов в тройной системе ограничена по температуре, а форма области сосуществования жидкости и пара в системе кадмий–таллий–свинец свидетельствует об отсутствии затруднений при дистилляционном выделении кадмия из свинцово-таллиевых сплавов и наличии таковых при выделении таллия. Понижение давления до 100 Па на два порядка уменьшает концентрацию таллия и свинца в паровой фазе, что является положительным фактором при дистилляционном разделении сплавов на исходные элементы.

На основании зависимостей давления пара определены парциальные ($\Delta_{\text{vap}} \bar{F}_i = -RT \ln p_i$) и интегральная энергия Гельмгольца испарения сплавов:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} F_{\text{Cd-Tl-Pb}} = & x_{\text{Cd}} \Delta_{\text{vap}} \bar{F}_{\text{Cd}} + \\ & + x_{\text{Tl}} \Delta_{\text{vap}} \bar{F}_{\text{Tl}} + x_{\text{Pb}} \Delta_{\text{vap}} \bar{F}_{\text{Pb}}, \end{aligned} \quad (4)$$

Таблица 2. Изменение температуры кипения (t_k) и состава паровой фазы (x_i^n , ат. %) от состава сплава кадмий–таллий–свинец (x_i , ат. %) при разном давлении

x_{Cd}	x_{Tl}	$t_k, ^\circ C$	x_{Cd}^n	x_{Tl}^n	x_{Pb}^n
101 325 Па					
100	0	766.5	100	0	0
80	6.77	783.5	99.99	1.050×10^{-2}	3.649×10^{-4}
60	13.33	801.9	99.97	2.612×10^{-2}	2.132×10^{-3}
20	20	832.2	99.94	5.069×10^{-2}	5.123×10^{-3}
20	26.67	902.1	99.81	1.674×10^{-1}	2.112×10^{-2}
10	30	989.4	99.36	5.483×10^{-1}	8.954×10^{-2}
5	31.67	1092.1	97.94	1.75	3.056×10^{-1}
1	33	1364.7	76.72	18.05	5.23
0	33.33	1592.1	0	73.70	26.30
100	0	766.5	100	0	0
80	13.33	783.2	99.98	1.900×10^{-2}	4.836×10^{-4}
60	26.67	799.6	99.96	3.999×10^{-2}	1.133×10^{-3}
40	40	826.5	99.92	7.987×10^{-2}	2.619×10^{-3}
20	53.33	891.8	99.70	2.611×10^{-1}	3.750×10^{-2}
10	60	973.0	99.12	8.417×10^{-1}	3.722×10^{-2}
5	63.33	1067.6	97.25	2.61	1.340×10^{-1}
1	66	1312.9	73.63	24.64	1.73
0	66.67	1506.4	0	92.19	7.81
100 Па					
100	0	378.7	100	0	0
80	6.77	384.5	99.99	2.401×10^{-4}	1.340×10^{-6}
60	13.33	387.4	99.99	4.348×10^{-4}	8.126×10^{-6}
40	20	392.8	99.99	6.785×10^{-4}	1.191×10^{-5}
20	26.67	410.5	99.99	1.631×10^{-3}	3.071×10^{-5}
10	30	435.7	99.99	4.638×10^{-3}	1.099×10^{-4}
5	31.67	465.8	99.98	1.420×10^{-2}	3.420×10^{-4}
1	33	552.0	99.78	2.111×10^{-1}	8.890×10^{-3}
0	33.33	848.2	0	90.04	9.96
1.0	0	378.7	100	0	0
0.8	13.33	384.3	99.99	4.115×10^{-4}	3.044×10^{-6}
0.6	26.67	387.1	99.99	6.552×10^{-4}	5.440×10^{-6}
0.4	40	392.6	99.99	9.966×10^{-4}	8.499×10^{-6}
0.2	53.33	410.3	99.99	2.499×10^{-3}	8.024×10^{-5}
0.1	60	434.3	99.99	7.134×10^{-3}	6.48×10^{-5}
0.05	63.33	463.0	99.98	2.151×10^{-2}	2.187×10^{-4}
0.01	66	546.0	99.68	3.116×10^{-1}	4.457×10^{-3}
0	66.67	812.6	0	96.86	3.14

и далее энтальпии и энтропии испарения полученные как

$$\frac{\partial \Delta_{\text{vap}} F_{Cd-Tl-Pb}}{\partial T} = -\Delta_{\text{vap}} S_{Cd-Tl-Pb} \quad (5)$$

$$\text{и } \Delta_{\text{vap}} H_{Cd-Tl-Pb} = \Delta_{\text{vap}} F_{Cd-Tl-Pb} + T \Delta_{\text{vap}} S_{Cd-Tl-Pb}.$$

Интегральные изменения энтальпии ($\Delta_{\text{vap}} H_{Cd-Tl-Pb}$) и энтропии ($\Delta_{\text{vap}} S_{Cd-Tl-Pb}$) испарения в системе кадмий–таллий–свинец, найденные с использованием данных для граничных систем, в пределах ошибки измерения отвечают формальным зависимостям:

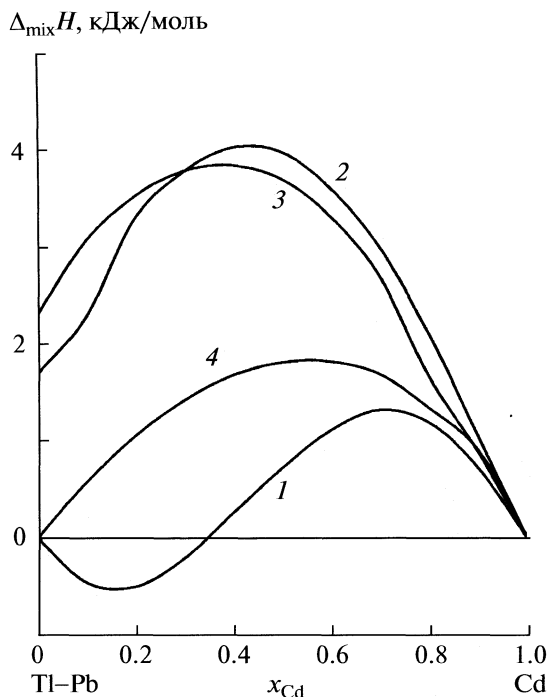


Рис. 2. Изменение энтальпии смешения жидких растворов системы кадмий–таллий–свинец; 1 – система Cd–Pb, 2 – при соотношении Tl:Pb = 0.5, 3 – при Tl:Pb = 2, 4 – система Cd–Tl.

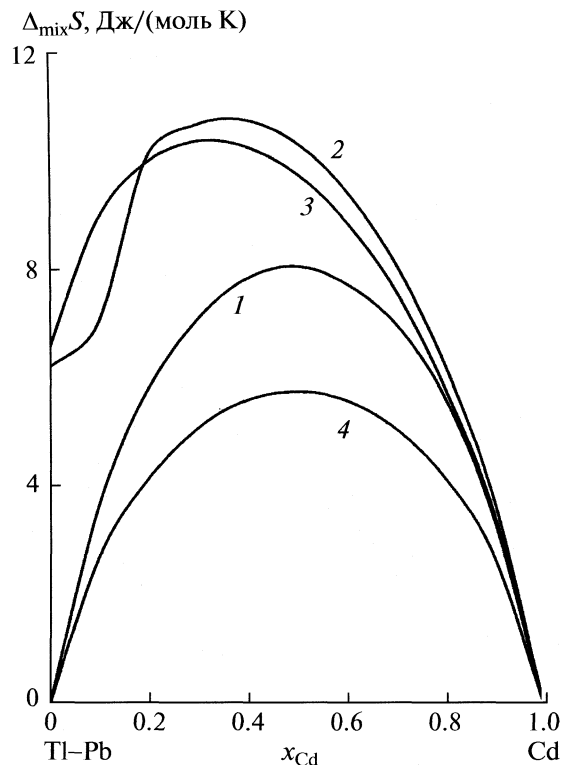


Рис. 3. Изменение энтропии смешения жидких растворов системы кадмий–таллий–свинец; 1–4 – см. рис. 2.

$$\Delta_{\text{var}} H_{\text{Cd-Tl-Pb}}, \text{ кДж/моль} = (-3863.6x_{\text{Cd}}^4 + 5154.5x_{\text{Cd}}^3 - 2252.8x_{\text{Cd}}^2 + 257.0x_{\text{Cd}} + 1.4)x_{\text{Tl}}^2 + (49.642x_{\text{Cd}} - 28.535)x_{\text{Tl}} - 83.54x_{\text{Cd}} + 184.11, \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{var}} S_{\text{Cd-Tl-Pb}}, \text{ Дж/(моль К)} = (139.99x_{\text{Cd}}^2 - 5.055x_{\text{Cd}} + 30.916)x_{\text{Tl}}^2 + (82.431x_{\text{Cd}}^3 - 77.678x_{\text{Cd}}^2 + 24.862x_{\text{Cd}} - 28.526)x_{\text{Tl}} + 31.246x_{\text{Cd}}^2 - 25.909x_{\text{Cd}} + 91.246. \quad (7)$$

На основании результатов экспериментов и известных зависимостей ($\Delta_{\text{mix}} \bar{G}_i = RT \ln a_i$, где a_i – активность i -го компонента в растворе) определены парциальные энергии смешения составляющих и, аналогично (4), (5) интегральные энергия Гиббса, изменения энтальпии и энтропии смешения тройной системы, приведенные на рис. 2 и 3.

Анализируя данные рис. 2, следует отметить, что знакопеременное изменение энтальпии образования сплавов в граничной системе кадмий–свинец отличается от приведенного в [6] по форме зависимости и абсолютным значениям. Это может быть обусловлено погрешностями разных методов

определения термодинамических характеристик. В частности, в [7] при изучении термодинамических свойств жидких растворов системы кадмий–свинец методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей авторами отмечено изменение электродного потенциала металлов с повышением температуры, а изменение энтальпии положительно в исследованном интервале концентраций.

Можно видеть также, что с увеличением концентрации таллия в сплаве знакопеременный характер изменения энтальпии образования сплавов изменяется на эндотермический. При этом при соотношении таллия и свинца в сплаве, равном 0.5, зависимость изменения энтальпии от состава еще имеет характерные перегибы, свойственные сплавам без таллия. Образование сплавов в системе кадмий–таллий–свинец сопровождается незначительным эндотермическим эффектом, достигающим 4.02–3.84 кДж/моль у сплавов, содержащих 40 ат. % кадмия и 20–40 ат. % свинца. Последнее свидетельствует об отсутствии взаимодействия разнородных атомов жидкой фазы, что должно положительно влиять на разделение металлов вакуумной дистилляцией. Добавление таллия к кадмиево–свинцовым растворам вначале увеличивает изменение энтропии их образования (рис. 3), а затем упорядочивает расположение атомов, состав-

ляющих тройную систему, достигая минимальной у сплавов кадмий—таллий.

При рассмотрении концентрационных зависимостей изменения энергии Гиббса смешения в области существования жидких растворов, можно констатировать — величины энергии Гиббса отрицательны во всей области концентраций, что характерно для равновесных растворов. Минимум соответствует составу жидкой фазы с 26—40 ат. % таллия и 20—40 ат. % кадмия, остальное — свинец. Отсутствие изменения кривизны функции поверхности энергии смешения Гиббса на обратную свидетельствует о стабильности растворов и неспособности их к расслоению.

Таким образом, на основании величин давления пара определены термодинамические функции жидкой и паровой фаз системы кадмий—таллий—свинец, по которым определены границы фазовых переходов жидкость—пар при атмосферном давлении и в вакууме, позволяющие судить о поведении составляющих при испарении в вакуу-

ме. Весьма большая величина давления пара кадмия по отношению к давлению таллия и свинца, а также состав паровой фазы свидетельствуют об отсутствии затруднений при рафинировании кадмия и наличии их при очистке таллия от свинца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1221.
2. Володин В.Н. // Компл. исп. мин. сырья. 2002. № 4. С. 19.
3. Володин В.Н. // Там же. 2002. № 2. С. 17.
4. Володин В.Н. // Там же. 2007. № 1. С. 90.
5. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2005. № 3. С. 22.
6. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. N.Y.: Amer. Soc. Met., 1973.
7. Еременко В.Н., Еременко О.М., Бруевич Т.П. // Укр. хим. журн. 1951. Т. 17. № 5. С. 658.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.422+615.212.3

ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ФЕНАМАТОВ

© 2009 г. А. О. Суров, Г. Л. Перлович

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

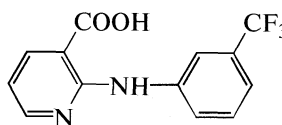
E-mail: glp@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.02.2008 г.,
после доработки 24.10.2008 г.

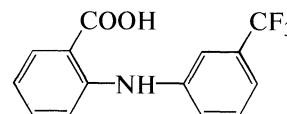
Методом переноса инертным газом-носителем получены температурные зависимости давлений паров и рассчитаны термодинамические функции процессов сублимации для шести молекулярных кристаллов, принадлежащих к группе нестероидных противовоспалительных средств: нифлумовая, флюфенамовая, толфенамовая, мефенамовая, N-фенилантраниловая кислоты и дифениламин. Изучено влияние различных заместителей на энтальпии сублимации данного класса соединений. Обнаружена корреляция между значениями энтальпии сублимации при стандартных условиях и температурой плавления.

Нестероидные противовоспалительные средства широко используются в медицинской практике. Как правило, соединения данного класса плохо растворимы в воде, что существенно ограничивает эффективность их применения. Одним из путей решения проблемы является структурная модификация соединения, приводящая к уменьшению энергии кристаллической решетки без нарушения фармакологического сайта. Для оптимизации поиска наиболее подходящих структур необходимы экспериментальные методы оценки энергий кристаллических решеток и анализ связи этого параметра с кристаллической структурой вещества. Хорошо известно, что энергию кристаллической решетки в молекулярных кристаллах можно количественно оценить по значениям энтальпий сублимации. В литературе имеются некоторые данные по температурам и энтальпиям плавления молекулярных кристаллов выбранных соединений [1–4]. Однако, вопросы, связанные с термодинамическими аспектами изучения процессов сублимации, остались полностью за пределами внимания исследователей. Поэтому основной целью работы было изучение термодинамических аспектов процессов сублимации молекулярных кристаллов и их связь с молекулярной структурой.

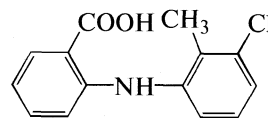
В качестве объектов исследования выбраны структурно подобные соединения фенаматы: нифлумовая (I), флюфенамовая (II), толфенамовая (III), мефенамовая (IV), N-фенилантраниловая (V) кислоты и дифениламин (VI).



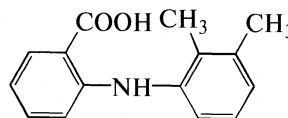
Нифлумовая кислота (I)



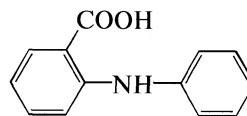
Флюфенамовая кислота (II)



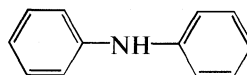
Толфенамовая кислота (III)



Мефенамовая кислота (IV)



N- фенилантраниловая кислота (V)



Дифениламин (VI)

Вещества I–IV обычно используются в качестве эффективных нестероидных противовоспалительных средств. Основной механизм их действия заключается в угнетении особого фермента — циклооксигеназы, способствующего синтезу простагландинов — основных медиаторов процессов воспаления и болевых сигналов.

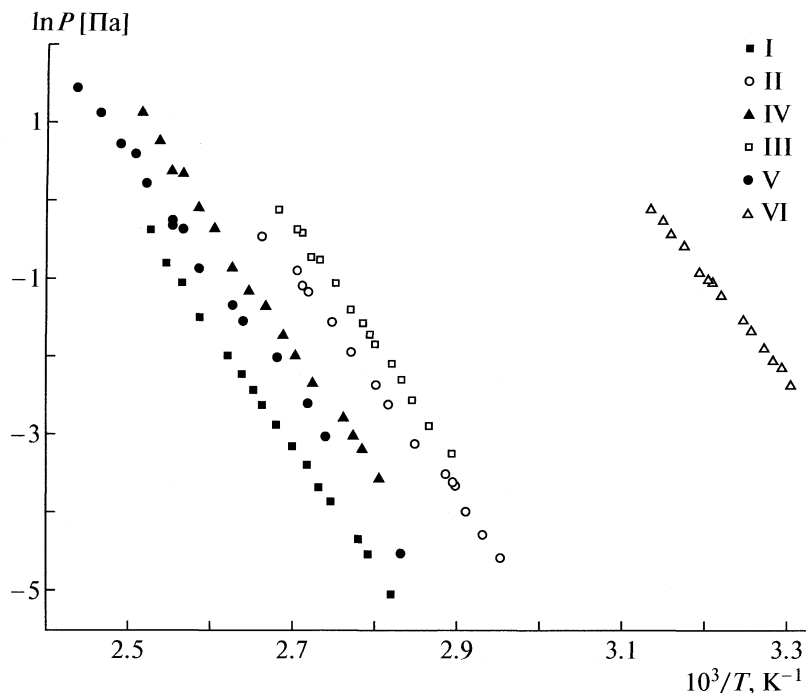


Рис. 1. Температурные зависимости давлений насыщенных паров феноматов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества. Флюфеномвая кислота (2-(3-трифтомрметил)фениламинобензойная кислота, $C_{14}H_{10}F_3NO_2$, молекулярная масса $M = 281.23$, Lot 122K1018), нифлюмовая кислота (2-(3-трифтомрметил)анилиноникотиновая кислота, $C_{13}H_9F_3N_2O_2$, $M = 282.2$, Lot 12K1486), мефеномвая кислота (2-(2,3-диметилфенил)аминобензойная кислота, $C_{15}H_{15}NO_2$, $M = 241.29$, Lot 052K1611), толфеномвая кислота (2-(3-хлор-2-метил-фенил)аминобензойная кислота, $C_{14}H_{12}ClNO_2$, $M = 261.7$, Lot 110H0469) получены по каталогу Sigma Chemical Co., St. Louis, USA. N-фенилантраниловая кислота ($C_{13}H_{11}NO_2$, $M = 213.24$, Lot 78150), дифениламин ($C_{12}H_{11}N$, $M = 169.23$, Lot 1164708) получены от Fluka. Чистота всех соединений была не хуже, чем 99.8%.

Сублимационный эксперимент. Термодинамические параметры сублимации соединений получены методом переноса инертным газом-носителем, подробно описанным в статье [5]. Суть его заключается в определении концентрации исследуемого вещества, находящегося в газовой фазе при термодинамическом равновесии с твердой фазой. Инертный газ-носитель (азот) при определенной температуре и скорости потока газа, обеспечаивающей термодинамическое равновесие между твердой фазой и паром исследуемого вещества, переносит пары соединения в охлаждаемую часть (конденсатор). Пар конденсируется в конденсаторе. Количество унесенного газом-носителем вещества определяется спектрофотомет-

рическим измерением оптической плотности раствора, который образуется при промывке конденсатора растворителем. Калибровка установки проводилась бензойной кислотой. Полученное значение энтальпии сублимации $\Delta_{\text{sub}}H^T$ в температурном интервале 307.3–354.5 К составляло 90.5 ± 0.3 кДж/моль, что находится в хорошем соответствии с рекомендованным ИЮПАК стандартным значением 89.7 ± 0.5 кДж/моль [6]. Экспериментальные значения давления пара аппроксимировались прямолинейной зависимостью в координатах $(\ln p - 1/T)$ по методу наименьших квадратов по уравнению:

$$\ln p = A + B/T. \quad (1)$$

Значение энтальпии сублимации рассчитывалось по уравнению Клапейрона–Клаузиуса:

$$\Delta_{\text{sub}}H^T = -R \left(\frac{\partial(\ln p)}{\partial(1/T)} \right). \quad (2)$$

Величина изменения энтропии сублимации $\Delta_{\text{sub}}S^T$ при данной температуре рассчитывалась из соотношения:

$$\Delta_{\text{sub}}S^T = \frac{(\Delta_{\text{sub}}H^T - \Delta_{\text{sub}}G^T)}{T}, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{sub}}G^T = -RT \ln(p/p_0)$ и $p_0 = 1.013 \times 10^5$ Па.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены температурные зависимости давлений насыщенных паров изучаемых со-

Термодинамические параметры процесса сублимации изучаемых соединений

Параметр	I	II	III	IV	V	VI
$\Delta_{\text{sub}}G^{298}$, кДж/моль	61.3 ± 0.4	54.3 ± 0.4	53.9 ± 0.4	59.2 ± 0.1	58.9 ± 0.5	35.9 ± 0.1
$\Delta_{\text{sub}}H^T$, кДж/моль	127.7 ± 0.8	119.4 ± 0.7	125.7 ± 0.8	132.7 ± 0.8	123.0 ± 1.3	110.0 ± 1.0
$\Delta_{\text{sub}}H^{298}$, кДж/моль ^a	130.2 ± 0.8	121.2 ± 0.7	128.4 ± 0.8	136.2 ± 0.8	126.0 ± 1.3	110.0 ± 1.0
$C_{p_c}^{298}$, Дж/(моль К) ^b	292.6	296.2	283.1	291.0	235.8	191.7
$T\Delta_{\text{sub}}S^{298}$, кДж/моль	68.9 ± 1.2	66.9 ± 1.1	74.8 ± 1.2	76.2 ± 0.9	68.0 ± 1.8	74.0 ± 1.1
$\Delta_{\text{sub}}S^{298}$, Дж/(моль К)	231 ± 4	224 ± 4	216 ± 4	213 ± 3	193 ± 6	211 ± 4
ζ_H , % ^b	65.4	64.4	63.2	64.0	65.1	59.7
ζ_{TS} , % ^b	34.6	35.6	36.8	36.0	34.9	40.3
T_m , К	478.5 ± 0.2	405.3 ± 0.2	484.3 ± 0.2	503.5 ± 0.2	458.2 ± 0.2	326.1 ± 0.2

^a Измерения давления насыщенных паров проводились при повышенных температурах, поэтому для коррекции энтальпии сублимации на 298 К использовали следующее уравнение [7]:

$$\Delta_{\text{sub}}H^{298} = \Delta_{\text{sub}}H^T + \Delta_{\text{cor}}H = \Delta_{\text{sub}}H^T + (0.75 + 0.15C_{p_c}^{298})(T - 298.15);$$

^b $C_{p_c}^{298}$ — теплоемкость вещества при 298 К, рассчитанная методом аддитивных вкладов [7];

^b $\zeta_H = (\Delta_{\text{sub}}H^{298} / (\Delta_{\text{sub}}H^{298} + T\Delta_{\text{sub}}S^{298})) \times 100\%$; $\zeta_{TS} = (T\Delta_{\text{sub}}S^{298} / (\Delta_{\text{sub}}H^{298} + T\Delta_{\text{sub}}S^{298})) \times 100\%$.

единений. Термодинамические параметры процесса сублимации, представлены в таблице. Стабильность и отсутствие фазовых переходов в исследуемом интервале температур для данных соединений были доказаны с помощью ДСК-эксперимента и электронных спектров поглощения. При расчетах использовали допущение, что молекулы изучаемых веществ в газовой фазе находятся в мономолекулярном состоянии. Доказательством этого служили следующие аргументы. Во-первых, давление насыщенного пара всех соединений, в соответствующем температурном интервале, имеет очень низкие значения ($0.001\text{--}1$ Па) (рис. 1) и не отклоняется от линейной зависимости при повышенных температурах. Во-вторых, нами были проведены термогравиметрические эксперименты изучения кинетики потери веса (сублимации) при низких скоростях нагрева для выбранных и родственных соединений. Изменение убыли массы описывается кинетическим уравнением реакции нулевого порядка с энергиями активации процесса хорошо согласующимися (в пределах экспериментальных ошибок) с энтальпиями сублимации.

Термодинамические функции процесса сублимации зависят от многих параметров: структуры, топологии и конформационного состояния молекулы, архитектуры упаковки молекул в кристалле, топологии сеток водородных связей и т.д. Достаточно сложно выделить один дескриптор для описания обсуждаемых функций. С другой стороны, поиск многопараметрических уравнений усложнен в силу ограниченного числа исследуемых соединений данной группы. Поэтому мы по-

пытались найти закономерности изменения термодинамических параметров сублимации в зависимости от молекулярного строения вещества.

При сравнении дифениламина (VI) и N-фенилантраниловой кислоты (V) следует, что введение карбоксильной группы в молекулу V увеличивает энтальпию сублимации на 16 кДж/моль, а температуру плавления на 132.1 К. По всей видимости, это связано с образованием межмолекулярных водородных связей в кристаллической решетке N-фенилантраниловой кислоты, которые образуют димерную организацию структуры [8].

Введение группы $-\text{CF}_3$ в *мета*-положение второго бензольного кольца N-фенилантраниловой кислоты (флуфеновая кислота) понижает, как температуру плавления данного соединения на 52.8 К, так и энтальпию сублимации на 4.8 кДж/моль.

Замена атома углерода в молекуле флюфеновой кислоты на гетероатом азота (см. выше) приводит к повышению энтальпии сублимации на 9 кДж/моль, а температуры плавления на 73.2 К. Авторы [9], изучая структуры флуфеновой и нифлумовой кислот, пришли к выводу, что введение гетероатома азота приводит к исчезновению взаимного отталкивания атомов водорода со смежными несвязанными углеродными атомами в молекуле флюфеновой кислоты. Это, в свою очередь, отражается на геометрии рассматриваемых молекул. Так угол между двумя плоскостями бензольных колец в молекуле флюфеновой кислоты данной модификации составляет 56 град, в случае нифлумовой кислоты этот угол равен 8.5 град. Плоское конформационное состо-

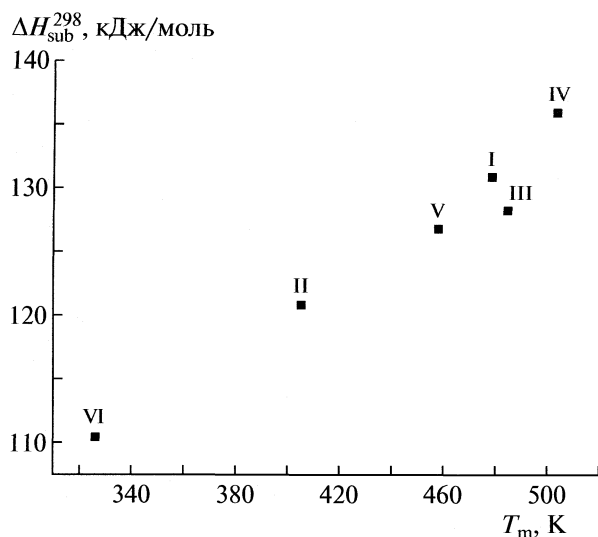


Рис. 2. Зависимость энтальпии сублимации ($\Delta_{\text{sub}}H^{298}$) от температуры плавления (T_m).

яние молекулы нифлумовой кислоты способствует лучшему сопряжению с близлежащими молекулами в кристалле, что и вызывает, по всей видимости, повышение энергии кристаллической решетки.

При сравнении толфенамовой (III) и мефенамовой (IV) кислот, замена Cl-атома на метильную группу приводит к увеличению значения энтальпии сублимации на 7.8 кДж/моль, а температуры плавления на 19.2 К. Такое поведение может быть связано с тем (если учесть, что ван-дер-ваальсовские объемы рассматриваемых заместителей приблизительно равны), что введение электронодонорного заместителя (такого, как $-\text{CH}_3$) увеличивает общую электронную плотность молекулы, что способствует увеличению энтальпии сублимации в противоположность электроноакцепторному Cl-заместителю.

На рис. 2 показана зависимость величины энтальпии сублимации от температуры плавления изучаемых соединений. Видно, что между этими значениями наблюдается корреляция. Таким образом, можно оценить величину $\Delta_{\text{sub}}H^{298}$, если известна температура плавления соединения, принадлежащего к данному классу веществ.

Методом переноса инертным газом-носителем получены температурные зависимости давлений паров и рассчитаны термодинамические функции процессов сублимации для шести молекулярных кристаллов фенамов. Обнаружена корреляция между значениями энтальпии сублимации при стандартных условиях и температурой плавления.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96304).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giordano F., Rossi A., Pasqua I. // J. Therm. Anal. Calorim. 2003. V. 73. P. 509.
2. Adam A., Schrimpl L., Schmidt P.C. // Drug Dev. Ind. Pharm. 2000. V. 26(5). P. 477.
3. Pinvidic J.J., Gonthier-Vassal A., Szwarc H. // Therm. Acta. 1989. V. 15. P. 37.
4. Kim V.A., Sine L. // J. Chem. Soc. 1989. V. 58. P. 1443.
5. Perlovich G.L., Zielenkiewicz W., Wszelaka-Rylik M. // J. Therm. Anal. Cal. 1999. V. 57. P. 225.
6. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds. London: Academic Press, 1970. 643 p.
7. Chickos J.S., Acree W.E.Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 2. P. 537.
8. Sbit M., Dupont L., Dideberg O. // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1987. V. 43. P. 926.
9. Dhanaraj V. and Vijayan M. // Acta Cryst. 1988. V. B44. P. 406.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49+538.214+536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Fe(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

© 2009 г. Г. А. Березовский, Д. П. Пищур, О. Г. Шакирова, Л. Г. Лавренова

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: berez@che.nsk.su

Поступила в редакцию 16.07.2008 г.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии исследована температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 106–330 К двух комплексов – монолигандного $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{I}_2$ (комплекс I) и разнолигандного $\text{Fe}(\text{Htrz})_{0.3}(\text{NH}_2\text{trz})_{2.7}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (комплекс II), где Htrz = 1,2,4-триазол; NH_2trz = 4-амино-1,2,4-триазол. Установлено, что в этих соединениях наблюдается спиновый переход $^1\text{A}_1 \Leftrightarrow ^5\text{T}_2$. Определены термодинамические параметры фазовых переходов для комплексов I и II.

Комплексные соединения железа(II), в которых спиновое состояние центрального атома может изменяться под воздействием внешних условий – температуры, давления или света определенной длины волны, представляют интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения [1–4]. Комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом и его 4-замещенными производными (4-R-trz), имеющие трех- или полиядерное строение, $\text{Fe}(4\text{-R-trz})_3\text{A}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}_3(4\text{-R-trz})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{A}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где A – внешнесферный анион, $n = 1, 2$; $m = 0–5$, образуют особую группу таких соединений [5–7]. Большинство из них обладают резким переходом низкий спин (НС, $S = 0$) $\Leftrightarrow$ высокий спин (ВС, $S = 2$) с гистерезисом на кривых зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$. Спиновый переход $^1\text{A}_1 \Leftrightarrow ^5\text{T}_2$ в данных соединениях сопровождается термохромизмом – обратимым изменением цвета при нагревании и охлаждении.

Комплексы в НС-форме, для которых в электронном спектре наблюдается полоса $d-d$ -перехода $^1\text{A}_1 \Leftrightarrow ^1\text{T}_1$ в октаэдрическом поле лигандов при 520–550 нм, окрашены в розовый цвет. Для комплексов в ВС-форме полоса $d-d$ -перехода $^5\text{T}_2 \Leftrightarrow ^5\text{E}_1$ расположена при 860–920 нм, и они имеют белый цвет [5, 6]. Такие свойства комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами могут быть использованы для создания дисплеев и систем памяти [8]. Кроме того, в некоторых комплексах этого класса методами EXAFS- и мессбауэровской спектроскопии обнаружен LIESST-эффект [9] – переход в ВС-состояние в области низких температур при облучении светом. Это дает принципиальную возможность использовать их в качестве сенсоров [10, 11]. Комплексы со спиновым переходом изучают различными методами – статической магнитной восприимчивости, электронной, ИК- и мессбауэровской спектроскопии, РФА, РСА. Гораздо меньше работ, посвященных

термодинамическому изучению данных соединений [12, 13]. Нами проводятся систематические исследования термодинамических аспектов спиновых переходов в комплексах различных солей железа(II) с 4-R-триазолами [14–18].

Температура спинового перехода (T_c) и его характер в данных комплексах существенно зависят от состава соединений – лиганда, аниона, присутствия и числа молекул воды. Это позволяет варьировать T_c в широких пределах. Одним из способов влияния на характеристики перехода является введение второго лиганда в состав комплекса. Данная работа посвящена исследованию термодинамических свойств двух комплексов железа(II) – монолигандного $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{I}_2$ и разнолигандного $\text{Fe}(\text{Htrz})_{0.3}(\text{NH}_2\text{trz})_{2.7}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Htrz = 1,2,4-триазол; NH_2trz = 4-амино-1,2,4-триазол), обладающих спиновым переходом $^1\text{A}_1 \Leftrightarrow ^5\text{T}_2$.

Использование гексафторсиликат-иона для синтеза разнолигандных комплексов железа(II) с Htrz и NH_2trz целесообразно по двум причинам. Во-первых, температуры прямого ($T_c^\uparrow$) перехода исходных соединений $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$ отличаются весьма значительно [19], разность $T_c^\uparrow$ для них составляет ~150 К. Во-вторых, $T_c^\uparrow$ для комплекса $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ близка к температуре его разложения, и в этом случае введение второго лиганда позволяет понизить $T_c^\uparrow$, чтобы избежать разложения комплекса и получить полную кривую зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ как при нагревании, так и при охлаждении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза комплекса I и результаты исследования спинового перехода описаны в работе [20]. Комплекс выделяли из водно-этанольного раствора при соотношении $\text{Fe:L} = 1:3$ в при-

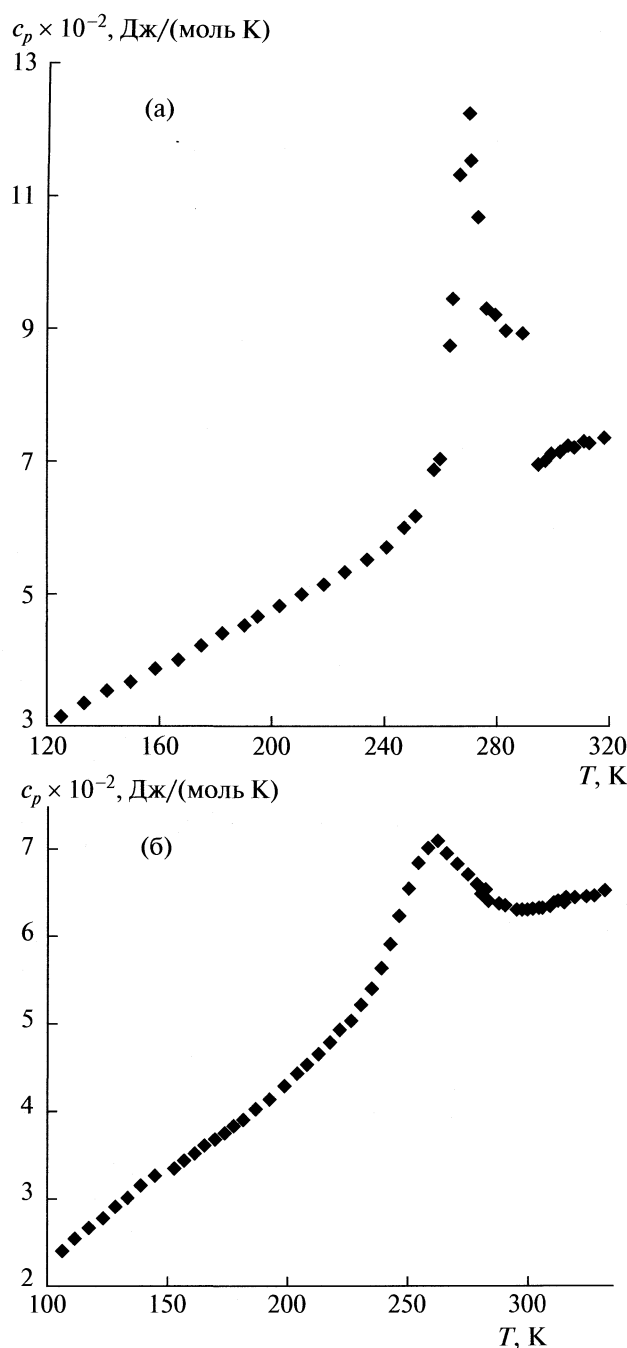


Рис. 1. Зависимость $C_p(T)$ для комплексов I (а) и II (б).

сутствии аскорбиновой кислоты как восстановителя и подкисляющего реагента.

Результаты анализа комплекса I (%):

$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{I}_2$: C—12.8, H—2.1, Fe—10.3, N—31.0; рассчитано для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{FeI}_2\text{N}_{12}$: C—12.8, H—2.2, Fe—9.9, N—29.9.

Синтез $\text{Fe}(\text{Htrz})_{0.3}(\text{NH}_2\text{trz})_{2.7}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Навески 0.002 моля (0.56 г) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0.1 г аскорбино-

вой кислоты растворяли совместно при нагревании в 10 мл воды, к раствору прибавляли раствор 0.004 моля (0.72 г) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в 10 мл воды. Затем раствор 0.006 моля (в сумме) лигандов (0.0018 моль (0.124 г) Htrz и 0.0042 моля (0.353 г) NH_2trz) в 10 мл горячего этанола смешивали с раствором солей. После испарения избытка растворителей и охлаждения раствора выпадал белый осадок разнолигандного комплекса, цвет которого быстро переходил в светло-розовый. Осадок промывали водой и этанолом и высушивали на воздухе.

Результаты анализа комплекса II (%):

$\text{Fe}(\text{Htrz})_{0.3}(\text{NH}_2\text{trz})_{2.7}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C—15.2, H—2.9, Fe—11.6, N—34.8; NH_2 —9.6; рассчитано для $\text{C}_6\text{H}_{13.7}\text{FeN}_{11.7}\text{OSi}$: C—15.5, H—3.0, Fe—12.0, N—35.3, NH_2 —9.3.

Для идентификации комплекса II, т.е. для определения значения x в соединении общей формулы $\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, был проведен также анализ на содержание аминогруппы. Определение проводили двумя методами. Первый метод — окислительно-восстановительное титрование раствора твердой фазы II раствором нитрита натрия при температуре 0—5°C. В качестве индикатора использовали “тропеолин 00”, переход окраски индикатора красная $\Rightarrow$ желтая. Второй метод — анализ на содержание аминогруппы по определению площади полосы валентных колебаний экзоциклической связи азота аминогруппы с атомом N4 триазольного цикла ($\nu(\text{N}-\text{N})$ при 1220 cm^{-1}). Результаты определения значения x двумя методами хорошо совпадают между собой ($x = 0.9$).

Для измерения изобарной теплоемкости C_p комплексов использовали вакуумный адиабатический калориметр с периодическим вводом тепла. Калориметрическая ампула для образца изготовлена из никеля; полезный объем ампулы — 6 cm^3 , масса — 22.4 г. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления ТСПН-4 ($R_0 = 50$ абс.Ом). Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой для пустой ампулы составляет 0.1% в интервале от 80 до 350 К. Контрольные измерения эталонного вещества (бензойной кислоты) показали хорошее согласие со стандартными данными. Этот же калориметр был использован в предыдущих работах [14–18].

Теплоемкости комплексов I и II (рис. 1) (масса образцов 0.7820 и 2.6678 г соответственно) определены в интервале температур 120–320 К (I) и 106–332 (II), экспериментальные значения C_p приведены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p , Дж/(моль К)) Fe(NH₂trz)₃I₂ (комплекс I), $M = 561.89$ г/моль и Fe(Htrz)_{0.3}(NH₂trz)_{2.7}SiF₆ · H₂O (комплекс II), $M = 463.68$ г/моль

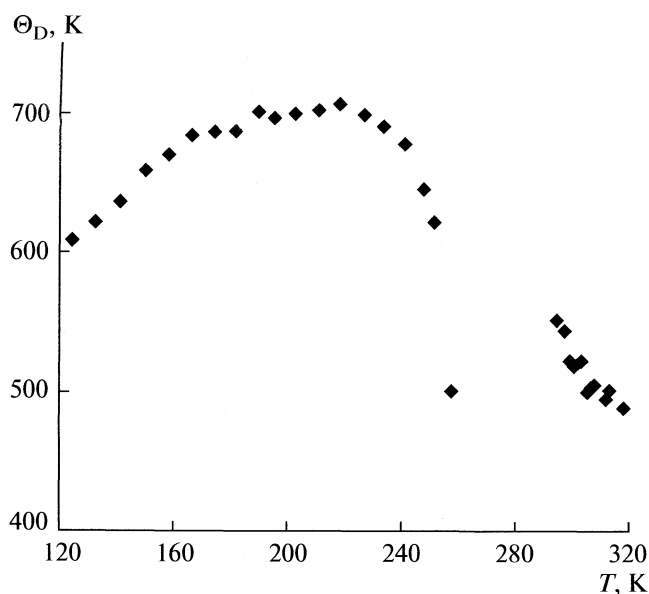
T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Комплекс I							
Серия 1		202.91	483.0	182.17	442.2	300.17	711.6
294.93	695.4	210.89	500.0	189.71	452.1	303.53	712.9
300.02	710.7	218.78	513.9	Серия 5		308.33	723.3
305.80	723.0	226.52	532.6	274.90	643.2	313.47	726.6
311.93	728.5	234.12	552.2	277.18	658.6	318.60	734.0
Серия 2		241.20	571.9	279.43	677.0	Серия 7	
251.79	617.7	247.81	599.2	281.66	694.8	260.44	702.4
258.08	687.0	Серия 4		283.87	699.2	264.02	876.1
264.56	946.5	124.71	314.8	286.07	689.6	267.87	1133
270.78	1224	132.99	335.7	288.25	734.6	271.24	1155
276.93	1018	141.44	355.8	290.46	704.0	274.23	1071
283.14	910.6	150.12	368.4	293.03	737.9	277.25	930.6
289.35	893.3	158.48	386.7	295.92	787.3	280.29	920.6
Серия 3		166.59	401.0	Серия 6		284.08	896.3
195.21	468.1	174.48	421.9	297.90	700.7		
Комплекс II							
Серия 1		Серия 3		230.19	522.6	Серия 6	
296.33	630.4	296.79	630.7	234.33	542.5	106.18	242.1
299.07	631.7	300.65	631.4	238.40	565.2	111.54	254.7
301.35	631.9	305.41	632.6	242.41	591.2	117.14	266.9
303.60	630.9	310.15	638.1	246.33	622.8	122.94	278.6
308.76	633.7	314.90	637.9	Серия 5		128.45	291.1
312.31	641.3	319.63	643.1	152.96	335.8	133.77	302.0
315.84	645.5	324.13	646.3	157.08	343.9	139.39	314.1
Серия 2		328.13	646.4	161.27	352.7	144.85	327.3
250.31	656.4	331.82	652.8	165.39	361.2	Серия 7	
254.39	684.8	Серия 4		169.45	368.3	279.90	647.1
258.39	701.8	203.94	443.4	173.45	376.1	281.96	653.0
262.34	708.1	208.61	454.9	177.39	383.1	283.50	640.8
266.28	696.0	213.04	466.7	181.66	392.2	287.09	637.3
270.20	684.7	217.42	479.0	186.65	402.7	290.67	634.1
274.12	671.4	221.74	492.7	192.31	414.7	294.57	631.2
278.04	658.7	226.00	505.5	198.24	428.7		

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аномалия теплоемкости, соответствующая спиновому переходу $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в комплексе I, наблюдается в интервале от 230 до 295 К и имеет максимум при $T_{\text{trs}} = 270.8$ К. Вблизи максимума аномалии время достижения термического равновесия в опытах значительно (в 3 раза) возрастает. Такой эффект характерен для фазовых переходов первого рода (ФППР). Следует отметить, что в точке перехода T_{trs} происходит разрыв регулярной

части теплоемкости: $\Delta C_p \sim 60$ Дж/(моль К). Зависимость температуры Дебая $\Theta_D(T)$ (рис. 2) вдали от максимума аномалии использована для определения регулярной части C_p в области аномалии и пределов интегрирования при расчете энтальпии перехода. Энтропия перехода рассчитана как для ФППР: $\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_{\text{trs}}H/T_{\text{trs}}$. Параметры спинового перехода приведены в табл. 2.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в комплексе I спиновый переход явля-

Рис. 2. Зависимость $\Theta_D(T)$ для комплекса I.

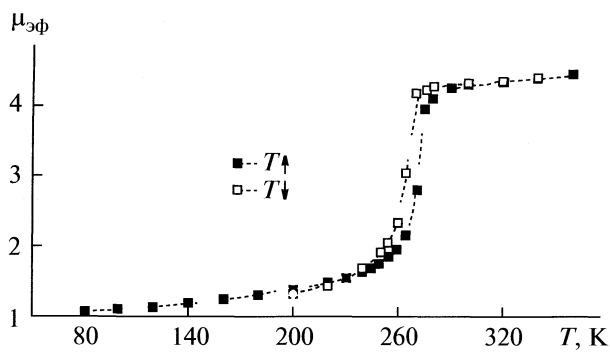
ется ФППР: 1) вышеупомянутое возрастание времени установления термического равновесия вблизи T_{trs} ; 2) разный характер зависимости $\Theta_D(T)$ выше и ниже T_{trs} (рис. 2); 3) гистерезисные явления и невозпроизводимость результатов при измерении $C_p(T)$ в области аномалии (табл. 1, серия 5); 4) температурный гистерезис на кривой зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ (рис. 3).

Аномалия теплоемкости, соответствующая спиновому переходу $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в комплексе II, наблюдается в интервале температур от 200 до 300–320 K и имеет максимум при $T_{\text{trs}} = 262.3$ K. Зависимость $\Theta_D(T)$ ниже 200 и выше 300 K была использована для определения регулярной части C_p в области аномалии и пределов интегрирования при расчете энтальпии перехода. Параметры перехода приведены в табл. 2. В отличие от I, черты ФППР в комплексе II отсутствуют.

Рассмотрим, как влияет выбор аниона и лиганда на характеристики СП, такие как T_{trs} , $\Delta_{\text{trs}}S$ и резкость перехода. В превращениях, связанных с изменением мультиплетности, можно выделить

Таблица 2. Термодинамические характеристики спиновых переходов комплексов

Соединение	T_{trs} , K	$\Delta_{\text{trs}}H$, кДж/моль	$\Delta_{\text{trs}}S$, Дж/(моль K)
Комплекс I	270.7	10.3 ± 0.5	38.4 ± 2.0
Комплекс II	262.3	7.08 ± 0.35	27.3 ± 1.4
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Br}_2$ [15]	330.7	22.35	67.6
$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16]	250.66	11.43	45.6
	322.8	4.95	15.3

Рис. 3. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплекса I.

два предельных случая: спиновый переход так называемого резкого типа совершается в узком температурном интервале (несколько градусов), а плавный (постепенный) СП происходит в широком интервале температур ($>100^\circ\text{C}$). Для первого, в отличие от второго, характерны температурный гистерезис магнитной восприимчивости и термодинамические черты ФППР. На практике, однако, в твердых образцах наблюдается большое разнообразие переходов с чертами того и другого предельных случаев.

Ранее нами был исследован комплекс $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Br}_2$ [15], и мы можем проследить, как меняются характеристики СП при замене аниона Br^- на анион I^- . Характеристики спинового перехода $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Br}_2$ также приведены в табл. 2. Можно отметить, что в том и другом случаях СП резкого типа: наблюдаются температурный гистерезис магнитной восприимчивости и термодинамические черты ФППР. Однако, замена бромид-иона на иодид-ион приводит к понижению температуры СП, уменьшению $\Delta_{\text{trs}}S$ и более узкому температурному гистерезису на зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$. Можно сделать вывод, что черты ФППР в комплексе I выражены менее резко.

В литературе известны попытки объяснения столь значительного влияния внешнесферного иона на температуру СП. Построены зависимости величины T_c от термохимического [21] или ионного [22] радиуса анионов. Однако следует заметить, что эти зависимости имеют достаточно сложный характер, в частности для изучаемых нами комплексов FeL_3A_2 , где $\text{L} = \text{Htrz}$ или NH_2trz . Так, ряд зависимости T_c от аниона для комплексов с 1,2,4-триазолом может отличаться от такового для комплексов с 4-амино-1,2,4-триазолом [23]. Это особенно заметно проявляется в вышеупомянутых комплексах гексафторсиликатов железа(II) — в $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{SiF}_6$ переход высокотемпературный, а в $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6$ — низкотемпературный.

В работе [21] показано, что для комплексов $\text{Fe}(\text{II})$ с 4-амино-1,2,4-триазолом температура СП уменьшается при увеличении термохимического

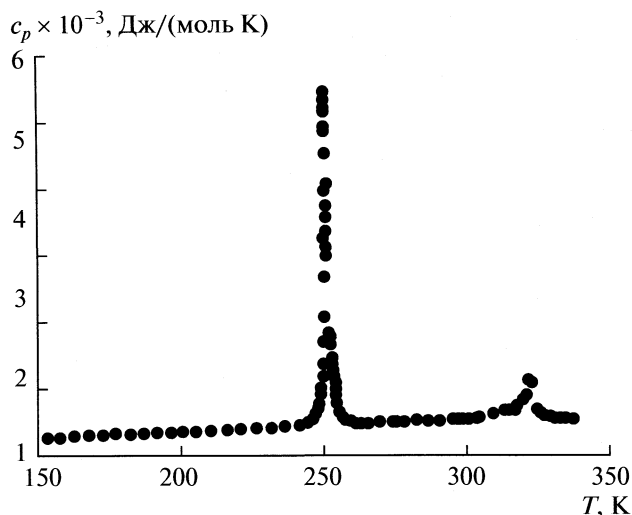


Рис. 4. Зависимость $C_p(T)$ для комплекса $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16].

радиуса аниона. Этот вывод подтверждают и наши термодинамические исследования для анионов одинаковой природы (Br^- , I^-).

На зависимости $C_p(T)$ для комплекса I наблюдается еще одна аномалия, которая расположена вблизи 275 К. Природа ее не известна. Возможно, она вызвана наличием в образце незначительной примеси адсорбционной воды.

Рассмотрим, как влияет замена части лигандов NH_2trz на Htrz (комплекс II) на термодинамические характеристики СП. Ранее нами был изучен комплекс $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16]. СП резкого типа наблюдался в нем при 250.66 К (рис. 4). Кроме того, на зависимости $C_p(T)$ этого комплекса наблюдалась еще одна аномалия с максимумом при температуре 322.8 К. Было высказано предположение, что вторая аномалия соответствует фазовому переходу, связанному со структурным изменением иона SiF_6^{2-} . Зависимость $C_p(T)$ комплекса II существенно отличается от такой же для $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наблюдается размытая аномалия теплоемкости в интервале более 100 градусов, т.е. имеет место СП постепенного типа. Вблизи 320 К наблюдается лишь небольшое отклонение теплоемкости от регулярной кривой $C_p(T)$.

В заключение можно отметить, что термодинамические характеристики спиновых переходов в комплексах Fe(II) с триазолом существенно зависят от химического состава (внешнесферного аниона и лиганда).

Авторы благодарят Д.П. Пантеева за составление программы расчета температуры по стандартной функции $W_{\text{CST-68}}(T_{68})$ для платиновых термометров сопротивления, и создание системы управления базой данных для обработки и хранения

экспериментальных данных по теплоемкости. Температурная зависимость магнитного момента для комплекса I измерена В.А. Далецким, за что авторы выносят ему благодарность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32420а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gütlich P., Koningsbruggen P.J., Renz F. // Struct. Bonding. 2004. V. 107. P. 27.
- König E. // Struct. Bonding. 1991. V. 76. P. 51.
- Garcia Y., Virginie N., Muñoz M.C., Real J.A. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 233. P. 229.
- Ларионов С.В. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 4. С. 243.
- Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А. и др. // Координац. химия. 1990. Т. 16. № 5. С. 654.
- Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. // Там же. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
- Бушув М.Б., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н. и др. // Там же. 2004. Т. 30. № 4. С. 305.
- Kahn O., Kröber J., Jay C. // Adv. Mater. 1992. V. 4. № 11. P. 718.
- Decurtins S., Gutlich P., Köler // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 105. P. 1.
- Erenburg S.B., Bausck N.V., Lavrenova L.G., Mazalov L.N. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 226. P. 1967.
- Garcia Y., Ksenofontov V., Gütlich P. // Hyperfine Interactions. 2002. V. 139/140. P. 543.
- Шипилов В.И., Зеленцов В.В., Жданов В.М., Турдакин В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19. № 9. С. 560.
- Sorai M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 2001. V. 74. N 12. P. 2223.
- Бессергеев В.Г., Березовский Г.А., Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 809.
- Березовский Г.А., Бессергеев В.Г., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н. // Там же. 2002. Т. 76. № 8. С. 1387.
- Березовский Г.А., Шакирова О.Г., Шведенков Ю.Г., Лавренова Л.Г. // Там же. 2003. Т. 77. № 7. С. 1170.
- Березовский Г.А., Бушув М.Б., Лавренова Л.Г. // Там же. 2004. Т. 78. № 11. С. 1939.
- Berezovskii G.A., Bushuev M.B., Pishchur D.P., Lavrenova L.G. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. V. 93. № 3. P. 999.
- Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Шведенков Ю.Г. и др. // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 2. С. 208.
- Lavrenova L.G., Yudina N.G., Ikorskii V.N. et al. // Polyhedron. 1995. V. 14. N. 10. P. 1333.
- Варнек В.А., Лавренова Л.Г. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 1. С. 120.
- Капустинский А.Ф. // Журн. физ. химии. 1934. Т. 5. № 1. С. 5.
- Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Икорский В.Н. // Координац. химия. 2003. Т. 29. № 1. С. 243.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.012:546.654'73'711'21

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ФАЗ $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

© 2009 г. Е. А. Филонова, А. Н. Петров

Уральский государственный университет, Екатеринбург

E-mail: helen.filonova@usu.ru

Поступила в редакцию 28.07.2008 г.

Определены области гомогенности орторомбических твердых растворов на воздухе при 1373 К: $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$), $\text{NdMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$). Определена область существования на воздухе при 1373 К орторомбических твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Предложен фрагмент фазовой диаграммы квазичетверной сложнооксидной системы $\text{NdMnO}_3\text{--BaMnO}_3\text{--BaFeO}_{2.5}\text{--NdFeO}_3$ на воздухе при 1373 К. Исследованы механотермические свойства допированных манганитов неодима $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$.

Создание топливных элементов для высокотемпературных ячеек с твердыми оксидными электролитами в настоящее время одно из самых перспективных и актуальных направлений в физической химии. Разработке и внедрению топливных элементов способствует потребность в новых источниках энергии для космической и электронной техники, транспорта и других областей.

Решение проблемы прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую при помощи топливных элементов с твердым оксидным электролитом ставит задачи по поиску оптимальных электродных материалов (наиболее перспективным признан материал на основе допированного стронцием манганита лантана [1]) и материалов интерконнекторов (предъявляемым требованиям удовлетворяет только оксидная керамика на основе хромита лантана LaCrO_3 [2]). Ряд недостатков, которыми обладают $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и LaCrO_3 , сдерживают их практическое применение и стимулируют дальнейшие исследования сложнооксидных систем на основе RMnO_3 (R — редкоземельные элементы, РЗЭ).

Основным способом, позволяющим придать сложнооксидному материалу требуемые свойства, является допирование. Допирование манганитов РЗЭ (со структурой перовскита ABO_3) может быть осуществлено как по подрешетке А (додекаэдрическим позициям), так и по В-подрешетке (октаэдрическим позициям).

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности образования и физико-химических свойств (определения кристаллической структуры и коэффициента термического расширения индивидуальных фаз) допированных манганитов неодима NdMnO_3 , когда допирование осуществлялось одновременно как по А-подрешетке (замещением неодима на Ba^{2+}), так и по В-

подрешетке (замещением марганца на Fe^{3+}). Данная работа является продолжением традиционных исследований, проводимых на кафедре физической химии УрГУ; ранее изучены возможности допирования NdMnO_3 моновалентными [3], изо- и гетеровалентными ионами [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ синтезированы по стандартной керамической технологии описанной в [4]. Фазовый состав контролировали рентгенографически с использованием дифрактометра ДРОН-3 УМ в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении. Расчеты кристаллической структуры выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы Fullprof [5].

Измерения относительного расширения образцов с увеличением температуры проводились на высокотемпературном dilatометре NETZSCH DIL 402 C (в интервале температур от 303 до 1573 К). Образцы спрессовывали под давлением $\sim 70 \text{ кгс/см}^2$ в штапики прямоугольной формы с размерами $\sim 3 \times 4 \times 26 \text{ мм}$ и спекали при температуре 1773 К в течение 24 ч.

Изобарический линейный коэффициент термического расширения тела (ЛКТР) рассчитывали графическим способом как тангенс угла наклона касательной к графику зависимости относительного удлинения анализируемых образцов от температуры. ЛКТР определяли в соответствии с известным соотношением из наклона прямых участков на экспериментальных зависимостях $(\Delta L/L) - T$:

$$\text{ЛКТР} = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p, \quad (1)$$

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек ряда твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

x	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	R_{Bf}	R_f
0.00	5.7823 (8)	7.5674 (9)	5.4092 (6)	236.69 (5)	0.843	0.763
0.10	5.6228 (8)	7.6611 (9)	5.4620 (8)	235.29 (6)	1.26	1.56
0.20	5.4981 (9)	7.7747 (8)	5.4979 (8)	235.02 (5)	0.639	1.19
0.25	5.494 (1)	7.777 (1)	5.5002 (1)	235.01 (8)	0.613	1.39

где L — длина образца при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, ΔL — текущее изменение длины образца, T — температура.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система NdMnO_3 — BaMnO_3

По данным рентгенофазового анализа установлено, что в квазибинарной системе NdMnO_3 — BaMnO_3 при 1373 К образуется ряд орторомбических твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, который ограничен составом $x = 0.25$. Образцы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ при $x > 0.25$ содержали наряду с граничной фазой $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ фазу BaMnO_3 . Полученные результаты несколько отличаются от данных работы [6], авторам которой удалось получить твердые растворы $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ вплоть до $x = 0.3$, что обусловлено более высокой температурой синтеза (1673 К).

Уточненные параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (пространственная группа $Pnma$) приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 можно оценить границу структурного фазового перехода $O' \rightarrow O$: для ряда $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, она составляет приблизительно $x \approx 0.19$.

Система NdMnO_3 — NdFeO_3

По данным рентгенофазового анализа установлено, что образцы $\text{NdMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ в интервале составов $0.0 \leq y \leq 1.0$ при 1373 К являются однофазными и обладают орторомбической структурой (пространственная группа $Pnma$). Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{NdMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (a , $b/\sqrt{2}$, c) представлены на рис. 1. Из данных рис. 1 можно оценить границу фазового перехода $O' \rightarrow O$ для ряда $\text{NdMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x \approx 0.3$).

Сложный вид концентрационных зависимостей для ряда $\text{NdMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (убывание параметров a , V , возрастание параметров b , c) только с точки зрения размерных эффектов объяснить нельзя. Наблюдаемые изменения параметров, вероятно, обусловлены сменой спинового состояния ионов Fe^{3+} или Mn^{3+} . Необходимо отметить, что подобный сложный вид концентрационных

зависимостей наблюдается и для ряда твердых растворов $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ [7].

Система $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

По данным рентгенофазового анализа установлено, что в квазибинарной системе NdFeO_3 — $\text{BaFeO}_{2.5}$ твердых растворов общего состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ при $T = 1373$ К не образуется: образцы номинального состава $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ и $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ наряду с недопированным NdFeO_3 содержали соединение $\text{BaFeO}_{2.5}$ ($\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [8]).

Рентгенофазовый анализ образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ показал, что образцы $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ в интервале составов $0.0 \leq y \leq 0.7$ и $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ в интервале составов $0.0 \leq y \leq 0.5$ при 1373 К являются однофазными и имеют орторомбическую структуру (пространственная группа $Pnma$). Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (a , $b/\sqrt{2}$, c) и $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (a , $b/\sqrt{2}$, c) представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2а, концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ аналогичны за-

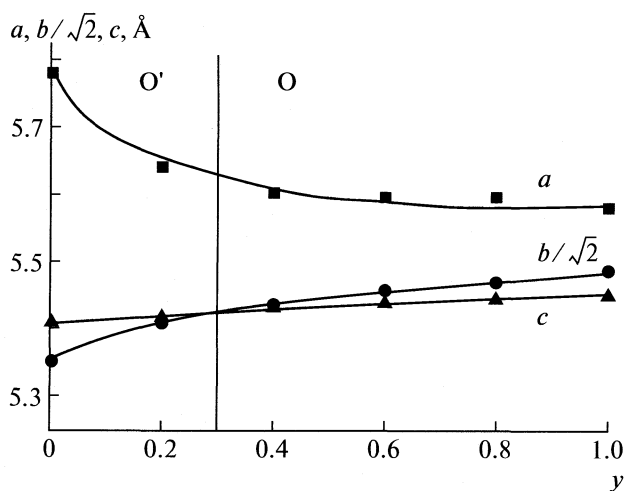


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{NdMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

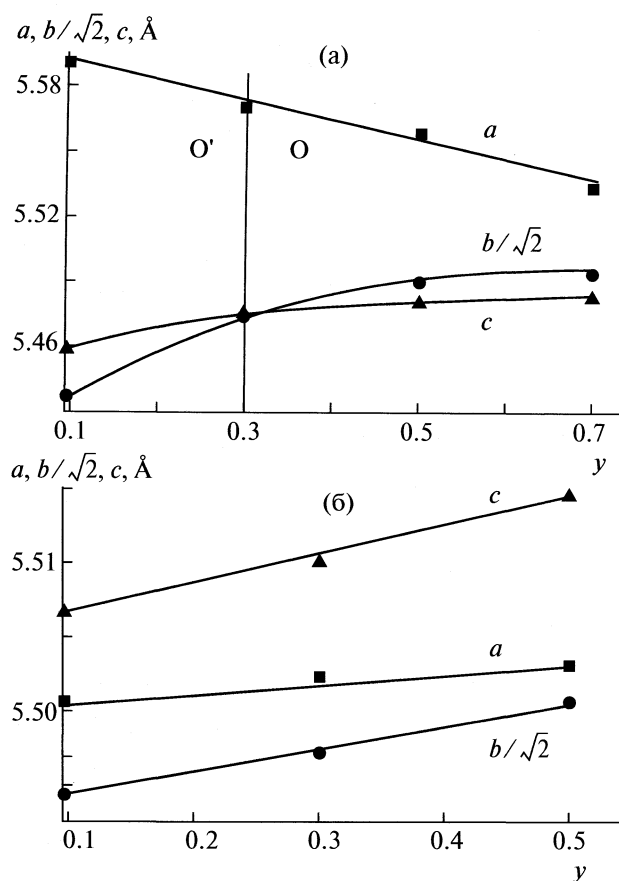


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (а) и $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (б).

висимостям для ряда $\text{NdMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Из данных рис. 2 можно оценить границу фазового перехода $O' \rightarrow O$ для ряда $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x \approx 0.3$). Тогда как концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (рис. 2б) имеют строго возрастающий вид, что может быть объяснено размерными эффектами при замещении ионов Mn^{4+} (0.54 Å , [8]) и $\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$ (0.58 Å , [9]) частично на ионы

Таблица 2. Значения усредненного линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) соединений $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ в интервале температур 303–1573 К

Состав	ЛКТР $\times 10^{-6}$, К
I	9.39 ± 0.20
II	8.08 ± 0.20
III	10.60 ± 0.20
IV	11.10 ± 0.20

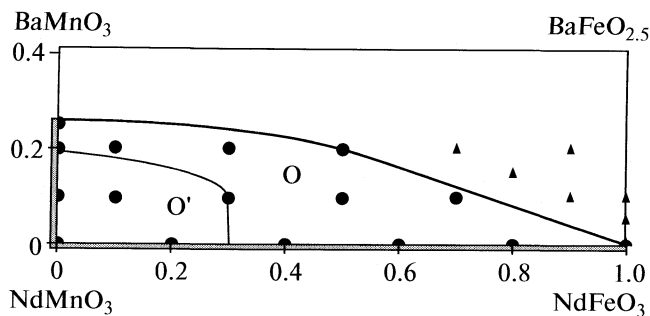


Рис. 3. Фрагмент диаграммы состояния системы NdMnO_3 – BaMnO_3 – $\text{BaFeO}_{2.5}$ – NdFeO_3 .

$\text{Fe}_{\text{LS}}^{3+}$, Fe^{4+} , $\text{Fe}_{\text{HS}}^{3+}$ радиусы которых больше (0.55 [9], 0.58 [10], 0.645 Å [9] соответственно).

Полученные данные (существование непрерывного ряда твердых растворов $\text{NdMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ в интервале составов $0.0 \leq y \leq 1.0$, существование ряда твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.25$, фазовый состав образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$) и границы фазового перехода $O' \rightarrow O$ для рядов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, $\text{NdMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ позволили предложить фрагмент изобарно-изотермического сечения диаграммы состояния системы Nd_2O_3 – BaO – Mn_3O_4 – Fe_2O_3 на воздухе при температуре 1373 К (рис. 3).

На рис. 3 показаны области образования O' - и O -орторомбической перовскитных фаз $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

Для практического применения изучаемых в данной работе допированных манганитов неодима бария важно знать изменение их линейных размеров при изменении температуры. Поскольку эти материалы могут применяться в качестве материалов в электрохимических устройствах, важную роль играет их совместимость с материалами интерконнектор – катод – электролит ВТ ТОТЭ (высокотемпературный твердооксидный топливный элемент).

В работе проведены измерения относительно-го увеличения размера образцов с ростом температуры на воздухе ($p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ атм}$) в диапазоне температур от 303 до 1573 К в режимах нагрев–охлаждение для: $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ (I), $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (II), $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ (III), $\text{Nd}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (IV). Типичная зависимость относительного удлинения образца I с ростом температуры представлена на рис. 4 (точки 1 – режим охлаждения, точки 2 – режим нагрева, линии 3 – усредненные зависимости).

Коэффициенты линейного термического расширения допированных манганитов неодима, рассчитанные по (1), приведены в табл. 2.

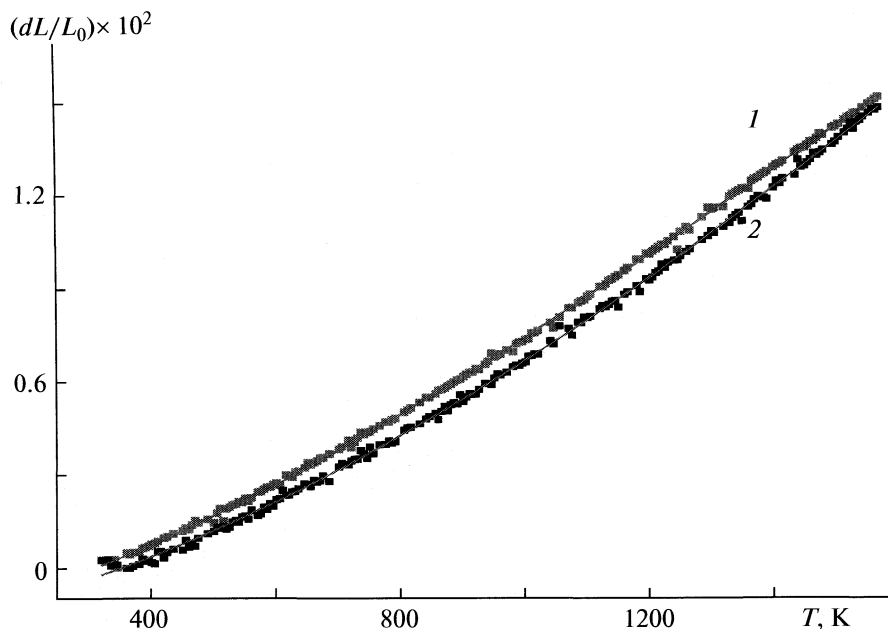


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения образца $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ от температуры. Обозначения см. в тексте.

Согласно данным табл. 2 наилучшую совместимость материала с диоксидом циркония, допированного иттрием (YSZ) (1.04×10^{-5} , K^{-1} согласно [11]), проявляет III.

Таким образом, в настоящей работе установлена граница существования ряда орторомбических твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ при 1373 К на воздухе в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.25$. Впервые установлено существование непрерывного ряда орторомбических твердых растворов $\text{NdMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ на воздухе при 1373 К. Впервые на воздухе при 1373 К установлена возможность образования перовскитных фаз $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Предложен фрагмент диаграммы состояния системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--BaO--Mn}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 1373 К на воздухе. Рассчитаны значения линейных коэффициентов термического расширения I–IV.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00076).

Авторы благодарят А.В. Барбакову за помощь при синтезе образцов и Д.С. Цветкова за помощь в dilatометрических измерениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tedmon C.S., Spacel H.S., Mitoff S.P. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 9. P. 1170.
2. Minh N.Q. // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 3. P. 563.
3. Филонова Е.А., Зайцева Н.А., Петров А.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 287.
4. Филонова Е.А., Кузьмина Е.А., Петров А.Н. // Там же. 2003. Т. 77. С. 199.
5. Rodrigues-Carvajal J. // Physica. B. 1993. V. 192. P. 55.
6. Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Szymchak H. et al. // J. Low Temp. Phys. 2007. V. 149. № 3–4. P. 185.
7. Филонова Е.А., Демина А.Н., Клейбаум Е.А. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 4. С. 497.
8. Zou X.-D., Hovmoeller S., Parras M. et al. // Acta Cryst. A. 1993. V. 49. P. 27.
9. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Cryst. 1969. V. 25B. P. 925.
10. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
11. Fergus J.W. // Solid State Ionics. 2004. № 171. P. 1.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.421

ДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПЛАВЛЕНИЯ–КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2009 г. С. С. Бацанов

*Российская академия наук, Центр высоких динамических давлений ВНИИФТРИ, Менделеево
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка Московской области*

E-mail: batsanov@gol.ru

Поступила в редакцию 21.07.2008 г.

Предложено новое уравнение, связывающее критическое значение амплитуд тепловых колебаний атомов (фактор Линдемана δ) с энтальпией плавления, по которому $\delta = 0.13$ для твердых и 0.28 для сжиженных редких газов (причем гелий не является исключением), 0.15 для металлов. Обсуждены структурные и термодинамические особенности кристаллизации редких газов.

Сазерлэнд был первым (1891 г.), кто указал на зависимость плавления кристалла от определенного, одинакового для всех элементов, значения амплитуд тепловых колебаний атомов по отношению к их размерам [1]. В 1910 г. Линдеман [2] развил эту идею и связал критическую величину амплитуды с температурой плавления (T_m) и частотой колебаний атомов ν , пропорциональной характеристической температуре Дебая (Θ). Эти работы инициировали множество исследований по эмпирическим и теоретическим оценкам критических амплитуд [3–17], используемым для описания особенностей плавления кристаллов разных составов и структур.

Среднеквадратичное смещение атомов, обусловленное тепловыми колебаниями в кристаллах при достижении температуры плавления, согласно Линдеману, равно

$$\bar{u}^2 = \frac{\hbar^2}{\Theta_m^2} \frac{3T_m}{kM}, \quad (1)$$

где $\hbar$ – константа Планка h , деленная на 2π , k – константа Больцмана, Θ_m – характеристическая температура Дебая в точке плавления, M – абсолютная масса элемента или соединения. Отношение смещения атома ($\bar{u}$) к его радиусу (R), равно

$$\delta_L = \frac{C}{\Theta_m R} \left(\frac{T_m}{M} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где C – константа, равная 12.06, если R в Å, а T_m в К.

Описаны различные варианты вычислений δ_L . Так, в [14] коэффициент 3 в уравнении (1), соответствующий модели теплоемкости Энштейна, заменен на 9 (по модели Дебая). В [15] для всех металлов вместо R используется $V^{1/3}$, где V – объем элементарной ячейки, приходящийся на атом, хотя коэффициенты перехода от $V^{1/3}$ к R зависят от типа структуры. Кроме того, иногда δ_L металлов относят не к радиусу атома, а к длине связи (ср. [5] и [6]). Использование высокотемператур-

ного дифракционного анализа для определения δ_L имеет существенное ограничение, так как уширение рентгеновских рефлексов (по которым вычисляют δ_L) происходит вследствие не только тепловых колебаний атомов, но и особенностей реальной структуры кристалла и условий эксперимента. Всем этим обусловлен большой разброс приводимых в литературе значений фактора Линдемана, в том числе для одних и тех же элементов.

Представляется более перспективным использование для определения фактора Линдемана термодинамических характеристик веществ. Автор [18] использовал для этой задачи энтропию плавления ($\Delta_m S$) и показал, что по этому параметру все элементы делятся на две группы – нормальные ($\Delta_m S \approx k \times 0.79$) и аномальные (значения $\Delta_m S$ много больше из-за изменения электронного состояния вещества при плавлении). В данной работе предполагается использовать для определения фактора Линдемана энтальпии плавления, но сначала мы пересчитаем значения δ_L единообразно для всех элементов по уравнению (2).

РАСЧЕТ ФАКТОРА ЛИНДЕМАНА ПО КАНОНИЧЕСКОМУ УРАВНЕНИЮ

Как отмечено выше, величины δ_L рассчитываются по известным температурам плавления, характеристическим температурам Дебая и радиусам атомов вблизи точки плавления. В табл. 1 приведены экспериментальные данные [15] и значения R_m , равные половине межатомных расстояний в структурах металлов, умноженные на коэффициенты термического расширения при наиболее высоких температурах измерений [19, 20]. Для титана взяты данные [21], еще для 14 металлов значения Θ_m вычислены по уравнению

$$\Theta_m = \Theta_0 - cT_m \quad (3)$$

с использованием среднего значения $c = 0.025$ [15]; эти величины δ_L выписаны в табл. 1 курси-

Таблица 1. Факторы Линдемана металлов, вычисленные по уравнению (2)

М	T_m , К	Θ_m , К	R_m , Å	δ_L	М	T_m , К	Θ_m , К	R_m , Å	δ_L
Li	454	318	1.559	0.197	Si	1685	412	1.185	0.191
Na	371	141	1.908	0.180	Ge	1210	345.4	1.238	0.115
K	336	78	2.369	0.191	Sn	505	187	1.585	0.084
Rb	313	46	2.539	0.197	Pb	601	94	1.783	0.123
Cs	302	67	2.737	0.099	Th	2028	153	1.843	0.126
Cu	1358	306.4	1.316	0.136	U	1405	84	1.615	0.216
Ag	1234	191.6	1.490	0.143	V	2175	350	1.350	0.167
Au	1338	147.6	1.476	0.144	Nb	2740	253	1.469	0.176
Be	1560	995	1.167	0.137	Ta	3287	223.6	1.470	0.156
Mg	922	363	1.654	0.124	Cr	2163	552	1.293	0.108
Ca	1112	201	2.029	0.156	Mo	2897	406.6	1.389	0.117
Sr	1050	121	2.189	0.158	W	3680	359.5	1.415	0.106
Ba	1002	86	2.212	0.171	Mn	1517	369	1.444	0.119
Zn	693	281	1.427	0.098	Tc	2473	392	1.387	0.115
Cd	594	186.4	1.604	0.093	Re	3453	381.6	1.407	0.097
Sc	1812	301	1.682	0.151	Fe	1808	417.6	1.274	0.129
Y	1799	293	1.833	0.106	Co	1768	383	1.286	0.134
La	1218	120	1.896	0.157	Ni	1726	393	1.285	0.129
Al	934	385	1.476	0.125	Ru	2523	553.5	1.371	0.079
In	430	101	1.697	0.136	Rh	2233	446.4	1.381	0.091
Tl	577	158.3	1.747	0.073	Pd	1825	237.5	1.418	0.148
Ti	1939	264.2	1.492	0.194	Os	3300	384	1.381	0.095
Zr	2125	237	1.629	0.151	Ir	2716	363.6	1.386	0.090
Hf	2500	227	1.619	0.123	Pt	2045	186	1.431	0.147

Таблица 2. Факторы Линдемана редких газов согласно уравнениям (2) и (5)

A	R , Å	Θ_D , К	T_m , К	δ_L	R_m , Å	B_m , ГПа	f_m , мдин/Å	$\frac{\Delta_m H}{kДж/моль}$	δ_B
He	1.832	27	0.95	0.119	1.832	0.022	1.03×10^{-4}	0.018	0.131
Ne	1.578	74.4	24.55	0.113	1.592	1.08	3.32×10^{-3}	0.331	0.114
Ar	1.878	89.9	83.80	0.103	1.947	2.83	5.97×10^{-3}	1.19	0.132
Kr	1.996	69.1	115.95	0.103	2.091	3.31	7.94×10^{-3}	1.64	0.125
Xe	2.168	60	161.35	0.102	2.265	3.61	8.42×10^{-3}	2.30	0.133

вом. Как видно, усредненное значение $\delta_L = 0.135$ ($\pm 25.7\%$).

В работе [22] для твердых He, Ne, Ar, Kr и Xe даны соответственно $\delta_L = 0.240, 0.091, 0.048, 0.036$ и 0.028 (в [8, 9] для He принято $\delta = 0.27-0.30$). Исключительно высоким значением $\delta(\text{He})$ объясняется нестабильность твердого гелия при нормальном давлении (см. [23]). Вместе с тем вычисления δ_L в [22] проводились по приближенной формуле:

$$\delta_L \approx \frac{3\hbar}{2D} \left(\frac{1}{Mk\Theta_D} \right)^{1/2},$$

где D — межатомное расстояние в кристаллической структуре редкого газа при минимальной температуре. Однако расчет δ_L редких газов (Rg) по каноническому уравнению дает совершенно другие результаты: в левой части табл. 2 приведены значения R [24], Θ_m , вычисленные по уравнению (3) из величин Θ при минимальной температуре

[25], и δ_L , рассчитанные по уравнению (2). Среднее значение для редких газов $\delta_L = 0.108 \pm 6.3\%$, причем гелий не является исключением.

РАСЧЕТ ФАКТОРА ЛИНДЕМАНА ПО НОВОМУ УРАВНЕНИЮ

Представляется естественным вычислить фактор Линдемана прямо из термодимических характеристик плавления вещества, а именно из суммы энтальпии “подготовки тела к плавлению” $\Delta H_T = H(T_m) - H(0)$ и энтальпии самого плавления $\Delta_m H$, т.е. из $H_m = \Delta H_T + \Delta_m H$. Поскольку энергия гармонического осциллятора равна

$$E = (1/2)f\Delta R^2, \quad (4)$$

где f — силовая константа и ΔR — изменение длины связи, для случая $E = H_m$ (когда $\Delta R = \delta R$) получаем

$$\delta_B = \frac{1}{54.87R} \left(\frac{H_m}{f} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где H_m в кДж/моль, R в Å, а силовая константа в мдин/Å. Силовую константу кристаллов согласно [26] можно рассчитать по уравнению

$$f_0 = 10^{-3} \frac{9B_0V_0}{N_c R^2}, \quad (6)$$

где B_0 — объемный модуль упругости в ГПа, V_0 — мольный объем в см³. В табл. 3 приведены H_m , как суммы значений $H(T_m) - H(298)$ [27] и $H(298) - H(0)$ [28], и величины силовых констант при температуре плавления f_m , вычисленные по очевидному соотношению

$$f_m = f_0 \frac{B_m R_m}{B_0 R_0},$$

где B_0 и B_m взяты из работ, на которые даны ссылки, V_0 из [29] и R_m из табл. 1. Среднее значение δ_B по уравнению (5) равно $0.151 (\pm 15.8\%)$.

Уравнение (5) было применено и к твердым редким газам. Необходимые данные из [30] и других работ, на которые даны ссылки, и результаты вычислений δ_B приведены в правой части табл. 2; среднее значение $\delta_B = 0.127 (\pm 5.5\%)$, причем и в данном случае гелий не является исключением.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РЕДКИХ ГАЗОВ

Как уже указано, жидкий гелий, единственный из всех Rg, не затвердевает при любом охлаждении в отсутствие внешнего давления. Этот факт объясняют квантовым характером тела, в котором энергия нулевых колебаний превышает энергию кристаллической решетки. Вместе с тем макроскопические свойства гелия — его структура и термодимика — принципиально не отличаются от присущих другим Rg, что позволяет опери-

ровать с ним как с объектом классической физики. В ряде работ особенности свойств гелия рассматривались именно с этих позиций.

Так, автор [36] (см. также [37]) заметил, что отношение энтальпии сублимации $\Delta_{\text{sub}} H$ к энергии диссоциации $E(\text{Rg}-\text{Rg})$ в молекулах Rg_2 составляет для Ne, Ar, Kr, Xe в среднем 6.4 ± 0.7 . По нашим данным [38], отношение $\Delta_{\text{sub}} H$ к половине энергии связи $q = 12.5 \pm 0.3$, т.е. близко к координационному числу (N_c) атомов Rg в кристаллических структурах с плотнейшей упаковкой атомов, что обусловлено аддитивным характером сил вандер-Ваальса. Однако в случае гелия это отношение равно 1.9 при той же структуре.

В табл. 4 приведены значения q и длины связей в кристаллах Rg и молекулах Rg_2 , показывающие резкое удлинение расстояний при кристаллизации гелия и неизменные длины связей в молекулах и кристаллах остальных редких газов. Аналогичная ситуация и в случае жидких редких газов (см. табл. 4), где теплоты испарения ($\Delta_{\text{vap}} H = \Delta_{\text{sub}} H - \Delta_m H$) взяты из [24], структурные характеристики для гелия из [39], а для остальных Rg — из [40]. Как можно видеть, в жидком состоянии в среднем $N_c = 8.7$ (по более поздним экспериментальным данным жидкие Ne и Xe имеют $N_c = 9.5$ и 9.2 [41]), а у гелия $N_c = 4$, при этом у него длина связи увеличилась на 6%, а у остальных Rg межатомные расстояния при конденсации газов не изменились. Если $q = 2\Delta_{\text{vap}} H / E(\text{He}-\text{He}) \approx N_c(\text{Rg})$ в структуре жидкостей, то у гелия $\Delta_{\text{vap}} H$ в 2.5 раза меньше, т.е. уменьшение прочности связи He—He при переходе газобразных молекул в жидкое состояние близко к случаю твердого гелия. Причина, “раздвигающая” атомы при конденсации гелия, требует изучения, хотя сам факт увеличения объема при затвердевании гелия был отмечен еще в 1934 г. (см. [42]).

Оценим амплитуды колебаний атомов Rg в сжиженном состоянии. В табл. 5 приведены скорости звука (c) при температурах, близких к точке кипения для неона из [43], для остальных Rg из справочника [20] и значения силовых констант, вычисленные по модифицированному уравнению:

$$f_0 = 10^{-3} \frac{9Ac^2}{N_c R^2}. \quad (7)$$

Поскольку $B_0 = \rho c^2$ и $V_0 = A/\rho$, где A — атомная масса элемента, уравнение (6) можно преобразовать в форму (7) и далее по $\Delta_{\text{vap}} H$ и R_{liq} вычислить критические амплитуды атомов в жидком состоянии вблизи температуры кипения по уравнению (5). Из табл. 5 следует, что среднее значение $\delta_B = 0.278 (\pm 6.8\%)$, причем гелий не отличается от остальных Rg.

Таблица 3. Факторы Линдемана металлов, вычисленные по уравнению (5)

М	R_0 , Å	B_0 , ГПа	f_0 , мдин/Å	B_m , ГПа	Литература	f_m , мдин/Å	H_m , кДж/моль	δ_B
Li	1.520	12.5	0.0792	11.1	29	0.0717	11.82	0.150
Na	1.858	7.2	0.0555	5.54	29	0.04385	11.21	0.153
K	2.304	3.7	0.0358	2.78	29	0.0277	10.6	0.150
Rb	2.470	2.9	0.0299	2.25	29	0.02385	10.13	0.148
Cs	2.659	2.1	0.0233	1.68	29	0.0192	9.91	0.151
Cu	1.278	142.31	0.4646	98.78	30	0.3321	47.8	0.166
Ag	1.444	110.85	0.4095	66.97	30	0.2553	43.45	0.160
Au	1.442	180.93	0.6669	113.41	30	0.4279	47.66	0.124
Be	1.128	115.6	0.3325	109.8	31	0.3267	43.07	0.179
Mg	1.602	35.22	0.1441	28.76	32	0.1342	31.78	0.170
Zn	1.394	59.47	0.2102	47.44	32	0.1716	23.77	0.150
Cd	1.568	48.8	0.1922	36.8	32	0.1483	20.64	0.134
Y	1.800	45.4	0.2100	40.9	32	0.1926	70.17	0.190
Al	1.432	77.33	0.2828	54.77	32	0.2064	33.41	0.157
Tl	1.716	42.8	0.1865	31.77	32	0.1409	19.38	0.122
Ti	1.462	111.9	0.4170	75.54	20	0.2873	73.74	0.196
Hf	1.580	108.5	0.4400	86.9	32	0.3611	109.9	0.196
Si	1.176	97.67	1.916	79.33	32	1.568	89.40	0.116
Ge	1.225	75.0	1.534	64.49	32	1.333	65.31	0.103
Pb	1.750	43.87	0.1963	34.92	32	0.1592	20.16	0.115
Th	1.798	59.6	0.2745	45.73	32	0.2159	91.38	0.203
V	1.310	156.7	0.8608	128.1	32	0.7252	89.90	0.150
Nb	1.429	162.7	0.9752	137.0	32	0.8441	105.1	0.138
Ta	1.430	191.3	1.142	151.2	32	0.9279	132.0	0.148
Mo	1.363	278.3	1.575	191.2	33	1.103	133.5	0.144
W	1.370	307.7	1.761	241.4	32	1.427	158.7	0.136
Re	1.375	365	1.281	280.6	32	1.008	145.55	0.156
Fe	1.241	170.35	0.8835	132.35	34	0.7047	76.91	0.149
Co	1.253	187.4	0.5971	134.9	32	0.4411	75.00	0.185
Ni	1.246	183.3	0.5826	157.9	35	0.5176	69.79	0.165
Ru	1.339	310.6	1.0615	262.2	32	0.9168	100.1	0.139
Rh	1.345	267.0	0.9110	230.0	32	0.8058	91.29	0.140
Pd	1.376	190.0	0.6661	140.1	32	0.5061	69.34	0.150
Ir	1.356	373.2	1.297	273.2	32	0.9705	111.6	0.141
Pt	1.388	283.0	1.0025	259.4	32	0.9450	78.71	0.116

Таблица 4. Свойства молекул и кристаллов редких газов

Величина	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\Delta_{\text{sub}}H/(1/2)E(\text{Rg}-\text{Rg})$	1.9	12.0	12.9	12.6	12.7
$d(\text{Rg}-\text{Rg})_{\text{mol}}, \text{\AA}$	2.967	3.087	3.759	4.012	4.362
$d(\text{Rg}-\text{Rg})_{\text{cryst}}, \text{\AA}$	3.664	3.156	3.755	3.992	4.335
$d_{\text{cryst}}/d_{\text{mol}}$	1.235	1.022	0.999	0.995	0.994
$\Delta H_{\text{vap}}/(1/2)E(\text{Rg}-\text{Rg})$	1.6	10.3	8.8	10.6	11.1
N_{c}	4	9.5	8.5	8.5	9.2
$d(\text{Rg}-\text{Rg})_{\text{liq}}, \text{\AA}$	3.15	3.11	3.76	4.02	4.38
$d_{\text{liq}}/d_{\text{mol}}$	1.062	1.007	1.000	1.002	1.004

Таблица 5. Свойства сжиженных редких газов вблизи точки кипения

A	c , км/с	$R_{\text{liq}}, \text{\AA}$	N_{c} (эксп)	f , мдин/ $\text{\AA}$	$\Delta_{\text{vap}}H$, кДж/моль	δ_{B}
He	0.207	1.575	4	0.000155	0.072	0.249
Ne	0.593	1.555	8.8	0.00293	1.81	0.291
Ar	0.747	1.88	8.5	0.00668	6.51	0.303
Kr	0.690	2.01	8.5	0.01046	9.04	0.266
Xe	0.631	2.19	8.9	0.01101	12.63	0.282

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значения критических амплитуд колебаний атомов в металлах по каноническому и новому уравнениям составляют соответственно 0.135 и 0.15 долей атомных размеров, в твердых редких газах 0.11–0.13, в сжиженных газах $\delta_{\text{B}} = 0.28$; причем в конденсированном состоянии гелий ничем не отличается от остальных Rg. Следовательно, на основе критерия Линдемана нельзя объяснить особенность затвердевания гелия.

В этой связи отметим удивительную аналогию в изменении свойств молекул MX и He₂ при переходе в твердое состояние: вместе с повышением N_{c} на 20–25% растут длины связей и в 1.5 раза увеличиваются энтальпии атомизации [24]. Как известно, удлинение расстояний и рост энергии в MX обусловлены уменьшением электронной плотности связей при увеличении их числа. Согласно Лондону, ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов зависит только от их размеров и поляризуемостей, и число контактов не должно влиять, однако по Слэйтеру–Кирквуду [44, 45] при вычислениях энергии взаимодействия изолированных атомов следует учитывать число их электронов. В этом случае главное отличие гелия от остальных Rg заключается в электронной плотности. Если предположить, что два электрона гелия не обеспечивают полноценного взаимодействия с 12 соседями в кристаллической структуре, то мы получим ослабленную (удлиненную) связь, и для стабилизации твердого состояния потребуется внешнее давление.

Для иллюстрации того факта, что конфигурация молекул Rg₂ не соответствует контакту двух сферических атомов укажем на работу [46], где измерена анизотропия, т.е. разность продольной ($\alpha_{\parallel}$) и поперечной ($\alpha_{\perp}$) осей эллипсоида поляризуемости в молекулах Ar₂, Kr₂, Xe₂. Значения $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ в этих Rg₂ равны соответственно 0.5, 0.7, 1.3 Å³. Поскольку поперечное сечение эллипсоида поляризуемости, по определению (см. также [47]), равно или больше поляризуемости изолированного атома (α), а эти значения для указанных редких газов соответственно равняются 1.64, 2.48, 4.04 Å³ [24], то отношение длины к поперечному сечению Rg₂ (γ) легко подсчитать. Очевидно, что

$$\gamma = (\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp})^{1/3} = (1 + \Delta\alpha/\alpha_{\perp})^{1/3} \leq (1 + \Delta\alpha/\alpha)^{1/3},$$

и подстановка экспериментальных значений α и $\Delta\alpha$ во всех трех случаях дает значение $\gamma = 1.09$. Таким образом, по линии связи Rg–Rg контактируют не два шара, а два сплюснутых (почти вдвое) эллипсоидов, что указывает на очень сильное взаимодействие атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sutherland W. // Phil. Mag. 1891. V. 32. P.P. 31, 215, 524.
2. Lindemann F.A. // Phys. Z. 1910. V. 11. P. 609.
3. Gilvary J.J. // Phys. Rev. 1956. V. 102. № 2. P. 308.
4. Gupta R.P., Sharma P.K. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 6. P. 2451.

5. *Shapiro J.N.* // Phys. Rev. 1970. V. B1. № 10. P. 3982.
6. *Deganello S.* // Z. Krist. 1975. V. 142. № 1. P. 45, 186.
7. *Martin C.J., O'Connor D.A.* // J. Phys. 1977. V. C10. № 18. P. 3521.
8. *Ceperley D.M., Chester G.V., Kalos M.H.* // Phys. Rev. 1978. V. B17. № 3. P. 1070.
9. *Whitlock P.A., Ceperley D.M., Chester G.V., Kalos M.H.* // Ibid. 1979. V. B19. № 11. P. 5598.
10. *Rossmanith E.* // Acta Cryst. 1979. V. A35. № 1. P. 243.
11. *Stillinger F.H., Weber T.A.* // Phys. Rev. 1980. V. B 22. № 8. P. 3790.
12. *Cho S.-A.* // J. Phys. 1982. V. F12. P. 1069.
13. *Larsen F.K., Brown P.J., Lehmann M.S., Merisalo M.* // Phil. Mag. 1982. V. B45. № 1. P. 31.
14. *Wolf G.H., Jeanloz R.* // J. Geophys. Res. 1984. V. B89. № 9. P. 7821.
15. *Lawson A.C.* // Phil. Mag. 2001. V. B 81. № 3. P. 255.
16. *Luo S.N., Strachan A., Swift D.C.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 19. P. 194709.
17. *Магомедов М.Н.* // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 2. С. 127.
18. *Wallace D.C.* // Proc. Roy. Soc. (L.) 1991. V. A433. P. 631.
19. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.
20. *Дриц М.Е.* Свойства элементов. М.: Руда и металлы, 2003.
21. *Ledbetter H., Ogi H., Kai S. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 9. P. 4642.
22. *Glyde H.R.* // Rare Gas Solids / Ed. by M.L. Klein, J.A. Venables. L.; N.Y.: Acad. Press, 1976. P. 382.
23. *Malinowska-Adamska C., Sloma P., Tomaszewski J.* // Phys. Stat. Solid. 2003. V. b240. № 1. P. 55.
24. *Batsanov S.S.* Experimental Foundations of Structural Chemistry. Moscow Univ. Press, 2008.
25. *Григорьева И.С., Мейлихова Е.З.* Физические величины. М.: Энергоатомиздат, 1991.
26. *Бацанов С.С.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 844.
27. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd Ed. Weinheim: VCH, 1995.
28. База данных “Термические константы веществ”, ОИВТАН и Химфак МГУ, Рабочая версия от 24 июля 2004 г.
29. *Бацанов С.С.* // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. № 2. С. 309.
30. *Vinet P., Rose J.H., Ferrante J., Smith J.R.* // J. Phys. Cond. Matt. 1989. V. 1. № 11. P. 1941.
31. *Holzappel W.B., Hartwig M., Sievers W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2001. V. 30. № 2. P. 515.
32. *Simmons G.* // J. Grad. Res. Cent. 1965. V. 34. № 1. P. 1.
33. *Hearmon R.F.S.* Landolt-Börnstein, NS. 1979. V. 11. P. 9, 74; 1984. V. 18. P. 3, 24, 50.
34. *Duffy Th.S., Ahrens Th.J.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 2. P. 835.
35. *Adams J.J., Agosta D.S., Leisure R.G., Ledbetter H.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 113530.
36. *Smirnov B.M.* // Phys. Scripta. 1993. V. 48. № 4. P. 483.
37. *Runeberg N., Pyykkö P.* // Int. J. Quantum Chem. 1998. V. 66. № 2. P. 131.
38. *Бацанов С.С.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1008.
39. *Reekie J., Hutchison T.S.* // Phys. Rev. 1953. V. 92. № 3. P. 827.
40. *Скрипшевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. школа, 1980.
41. *Bellicent-Funel M.C., Buontempo U., Fillabozzi A. et al.* // Phys. Rev. 1992. V. B45. № 9. P. 4605.
42. *Simon F.* // Nature. 1934. V. 133. № 3362. P. 529.
43. *Шенбалл Р.* // Письма в ЖЭТФ. Т. 6. № 7. С. 719.
44. *Slater J.C., Kirkwood J.G.* // Phys. Rev. 1931. V. 37. № 6. P. 682.
45. *Cambi R., Cappelletti D., Liuti G., Pirani F.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 3. P. 1852.
46. *Minemoto S., Tanji H., Sakai H.* // Ibid. 2003. V. 119. № 15. P. 7737.
47. *Deiglmayr J., Aymar M., Wester R. et al.* // Ibid. 2008. V. 129. P. 064309.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49–546.56

ТЕРМОХИМИЯ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С L-СЕРИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

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

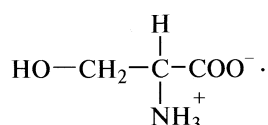
*Ивановский государственный химико-технологический университет**E-mail: kochergina@isuct.ru*

Поступила в редакцию 24.08.2008 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты реакций комплексообразования ионов никеля(II), кобальта(II), кадмия(II) и цинка(II) с L-серином в водном растворе в интервале значений ионной силы 0.25–0.75 (фоновый электролит KNO_3) при температуре 298.15 К. В тех же условиях измерены и теплоты разбавления раствора нитрата металла в растворах фонового электролита для внесения соответствующих поправок. Рассчитаны термодинамические характеристики процессов образования комплексов 3d-переходных металлов с L-серином. Полученные термодинамические характеристики реакций комплексообразования проанализированы на основании теории Гёрни. Комплексообразующая способность переходных металлов с лигандом охарактеризована с помощью ряда Ирвинга – Уильямса.

Изучение процессов комплексообразования аминокислот с катионами 3d-переходных элементов, которые могут оказывать влияние на биологические процессы, несет ценную информацию для решения проблем молекулярной биологии. Эти данные также необходимы для всестороннего анализа термодинамических характеристик реакций образования координационных соединений в водном растворе.

Настоящая работа посвящена исследованию термодинамики реакций комплексообразования двухзарядных ионов никеля(II), кадмия(II), кобальта(II) и цинка(II) с α -амино- β -оксипропионовой кислотой:



L-серин участвует в построении почти всех природных белков. Серин относится к группе заменимых аминокислот; необходим для поддержания нормального состояния иммунной системы; участвует в образовании активных центров ряда ферментов (эстераз, пептидгидролаз), обеспечивая их функцию.

В литературе имеются надежные данные по константам ступенчатой диссоциации L-серина и константам устойчивости его комплексов с ионами 3d-переходных металлов в водном растворе [1–22]. В табл. 1 приведены литературные данные [1–13] по константам устойчивости комплексных соединений ионов никеля(II) с L-серином в водном растворе.

Для сопоставления результатов, полученных при различных значениях ионной силы, концен-

трационные константы устойчивости пересчитаны на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [23]:

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

где β^c и β° – концентрационная и термодинамическая константы устойчивости, Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ, A – постоянная предельного закона Дебая, равная 0.5107 при 25°C в водном растворе,

Таблица 1. Литературные данные по константам устойчивости комплексов никеля(II) с L-серином в водном растворе при 298.15 К

I	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	Ссылка
0.1 (KNO_3)	5.62			[1]
0.1 (KNO_3)	5.80			[2]
0.2 (NaClO_4)	5.69	10.45		[3]
3 (NaCl)	5.34	9.94	13.02	[4]
3 (NaCl)	5.34	9.94	13.02	[5]
1 (KCl)	5.42	9.76		[6]
0.1 (KNO_3)	5.14	9.74	12.73	[7]
0.2 (NaNO_3)	5.54	10.04		[8]
3 (NaClO_4)	5.63	10.62	14.18	[9]
0.05 (KCl)	5.43	9.96		[10]
0.15 (KCl)	5.43	9.96		[11]
0.15 (KCl)	5.45	9.98	13.54	[12]
0.2 (KNO_3)	5.42	9.76		[13]

Примечание. В скобках приведен фоновый электролит.

b — эмпирический коэффициент, I — значение ионной силы раствора.

Наиболее вероятные значения термодинамических констант устойчивости комплексов L-серина с ионами никеля(II), кобальта(II), цинка(II) и кадмия(II) определены на основании работ [1–3, 6, 8–13] для монокоординированных комплексов, результатов [4–6, 8, 11–13] — для бис-координированного комплекса и данных работ [4, 5, 9, 11] для трис-координированного комплекса; выбранные значения $\lg \beta_n^\circ$ приведены в табл. 2 для всех исследованных систем. Результаты работы [7] не принимались во внимание, поскольку существенно отличаются от рекомендованных надежных значений.

Литературные данные по теплотам комплексообразования ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) с L-серином приведены в табл. 3 [10, 13, 21, 22]. Следует отметить, что какая-либо информация по тепловым эффектам и другим термодинамическим характеристикам процессов комплексообразования L-серина с ионами кадмия(II) полностью отсутствует.

Цель работы — прямое калориметрическое определение надежных значений теплот комплексообразования ионов никеля(II), кобальта(II), кадмия(II) и цинка(II) с L-серином; изучение влияния концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики процессов образования комплексов переходных металлов с L-серином; расчет стандартных термодинамических характеристик этих процессов; обсуждение полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В работе использовали препарат L-серина производства Японии, хроматографически гомогенный без дальнейшей очистки; содержание основного вещества 99.5%. Перед приготовлением растворов кристаллическая аминокислота высушивалась при 110°C до постоянной массы. Раствор L-серина заданной концентрации готовили растворением точной навески аминокислоты в бидистиллированной воде непосредственно перед проведением калориметрического эксперимента. Исходное значение pH создавали добавлением к раствору аминокислоты рассчитанного количества раствора КОН. Титрованный раствор КОН приготовлен из реактива марки «х.ч.» по стандартной методике [24]. Для создания ионной силы использовали нитрат калия, перекристаллизованный из бидистиллята [25]. Растворы нитратов металлов (никеля, кобальта, кадмия, цинка) готовили, используя реактивы марки «х.ч.»; концентрации растворов устанавливали комплексонометрическим методом [26].

Измерения теплот смешения и разведения раствора нитрата соответствующего металла(II) с раствором L-серина проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура—время [27]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 50.10 мл. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г.

С целью подбора концентрационных условий определения тепловых эффектов реакций образования комплексов металлов(II) с L-серином проводили предварительные расчеты ионных равновесий в изучаемой системе. Равновесный состав растворов до и после смешения растворов аминокислоты и нитрата металла(II) рассчитывали по программе “RRSU” [27]. Для выбора оптимальных условий измерения тепловых эффектов реакций комплексообразования строили зависимости равновесных концентраций частиц в системе Me^{2+} — аминокислота от величины pH раствора. На рис. 1 в качестве примера приведена диаграмма равновесий в системе никель(II) — L-серин при 298.15K и значении ионной силы 0.75 при соотношении [металл]:[лиганд] = 1:5.

Точная навеска раствора нитрата металла(II) помещалась в стеклянную ампулу (концентрация Me^{2+} после разбивания ампулы составляла 0.0025 моль/л), а приготовленный раствор L-серина — в калориметрический стаканчик. При определении тепловых эффектов разведения $\Delta_{\text{dil}}H$ раствора нитрата металла калориметрической жидкостью был раствор нитрата калия с соответствующим значением ионной силы. Опыты проводили при различных значениях pH.

Выбор валовых концентраций металла и лиганда обусловлен тем, что введение избытка последнего позволяет минимизировать протекание побочных реакций образования гидроксокомплексов металла и протолитических взаимодействий с участием лиганда. Это иллюстрирует диаграмма равновесий, приведенная на рис. 1. В качестве примера оптимизации условий термохимического эксперимента выбрана лишь одна из исследуемых систем. Как показал расчет ионных равновесий по программе “RRSU” (рис. 1), опыты в системе никель(II)—L-серин целесообразно проводить при соотношении [металл]:[лиганд] = 1:5 и исходных значениях pH, равных 9.0, 9.5 и 10.0. Процесс образования комплекса состава NiSer^+ целесообразно исследовать при $\text{pH}_{\text{нач}}$, равном 9, так как после разбивания ампулы доля его составляет около 52%, в то же время в растворе присутствует значительное количество NiSer_2 (28%). Если $\text{pH}_{\text{исх}}$ 10, то в конце калориметрического опыта в растворе преобладает комплекс состава NiSer_3^- , выход которого составляет 95% (5% приходится

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования иона металла(II) с L-серином при различных значениях ионной силы и температуры

Процесс	I	$\lg \beta_n$	$-\Delta_{\text{comp}}G$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{comp}}H$, кДж/моль	$\Delta_{\text{comp}}S$, Дж/(моль К)
Me = Ni(II)					
(2)	0.00	5.96 ± 0.29	34.02 ± 0.29	14.51 ± 0.28	65.1 ± 1.6
	0.25	5.44 ± 0.29	31.05 ± 0.29	17.93 ± 0.28	44.0 ± 1.2
	0.50	5.38 ± 0.29	30.71 ± 0.29	19.83 ± 0.28	36.5 ± 1.6
	0.75	5.37 ± 0.29	30.65 ± 0.29	21.57 ± 0.28	30.5 ± 1.7
(3)	0.00	10.44 ± 0.59	59.59 ± 0.50	28.13 ± 0.13	104.9 ± 1.8
	0.25	10.02 ± 0.59	57.19 ± 0.50	32.93 ± 0.06	81.4 ± 1.8
	0.50	10.01 ± 0.59	57.14 ± 0.50	36.81 ± 0.13	68.2 ± 1.8
	0.75	10.01 ± 0.59	57.14 ± 0.50	37.71 ± 0.19	65.2 ± 1.9
(4)	0.00	13.97 ± 0.75	79.74 ± 0.75	41.19 ± 0.36	126.9 ± 1.8
	0.25	13.87 ± 0.75	79.17 ± 0.75	46.78 ± 0.36	108.6 ± 1.8
	0.50	13.87 ± 0.75	79.17 ± 0.75	49.35 ± 0.36	100.0 ± 1.8
	0.75	13.87 ± 0.75	79.17 ± 0.75	51.95 ± 0.36	91.3 ± 1.9
Me = Co(II)					
(2)	0.00	4.82 ± 0.27	27.51 ± 0.31	6.78 ± 0.25	69.5 ± 1.8
	0.25	4.24 ± 0.27	24.20 ± 0.31	8.76 ± 0.25	51.8 ± 1.7
	0.50	4.18 ± 0.27	23.86 ± 0.31	10.12 ± 0.25	46.1 ± 1.7
	0.75	4.18 ± 0.27	23.86 ± 0.31	10.83 ± 0.25	43.7 ± 1.8
(3)	0.00	8.64 ± 0.56	49.32 ± 0.52	14.67 ± 0.13	116.2 ± 1.8
	0.25	8.06 ± 0.56	46.01 ± 0.52	16.97 ± 0.16	97.4 ± 1.8
	0.50	7.99 ± 0.56	45.61 ± 0.52	17.76 ± 0.13	93.4 ± 1.8
	0.75	7.99 ± 0.56	45.61 ± 0.52	18.59 ± 0.15	90.6 ± 1.9
(4)	0.00	10.79 ± 0.75	61.59 ± 0.74	22.93 ± 0.36	129.7 ± 1.8
	0.25	10.21 ± 0.75	58.28 ± 0.74	25.04 ± 0.36	111.5 ± 1.8
	0.50	10.15 ± 0.75	57.94 ± 0.74	26.08 ± 0.36	106.9 ± 1.8
	0.75	10.15 ± 0.75	57.94 ± 0.74	26.51 ± 0.36	105.4 ± 1.9
Me = Cd(II)					
(2)	0.00	4.45 ± 0.23	25.40 ± 0.29	7.29 ± 0.28	60.8 ± 1.6
	0.25	3.87 ± 0.23	22.09 ± 0.29	9.94 ± 0.28	40.8 ± 1.6
	0.50	3.82 ± 0.23	21.81 ± 0.29	12.01 ± 0.28	32.9 ± 1.6
	0.75	3.81 ± 0.23	21.75 ± 0.29	13.16 ± 0.28	27.3 ± 1.7
(3)	0.00	8.10 ± 0.55	46.24 ± 0.50	14.13 ± 0.13	107.7 ± 1.8
	0.25	7.52 ± 0.55	42.93 ± 0.50	18.41 ± 0.13	82.2 ± 1.8
	0.50	7.46 ± 0.55	42.59 ± 0.50	20.80 ± 0.13	73.1 ± 1.8
	0.75	7.46 ± 0.55	42.59 ± 0.50	23.96 ± 0.13	62.5 ± 1.9
(4)	0.00	10.18 ± 0.75	58.11 ± 0.75	24.46 ± 0.37	112.9 ± 1.8
	0.25	9.60 ± 0.75	54.80 ± 0.75	28.26 ± 0.37	89.0 ± 1.8
	0.50	9.53 ± 0.75	54.40 ± 0.75	30.38 ± 0.37	80.6 ± 1.8
	0.75	9.53 ± 0.75	54.40 ± 0.75	32.96 ± 0.37	71.9 ± 1.9
Me = Zn(II)					
(2)	0.00	5.43 ± 0.28	31.00 ± 0.32	7.82 ± 0.28	77.8 ± 1.6
	0.25	4.91 ± 0.28	28.03 ± 0.32	9.96 ± 0.28	60.6 ± 1.6
	0.50	4.85 ± 0.28	27.69 ± 0.32	11.83 ± 0.28	53.2 ± 1.6
	0.75	4.84 ± 0.28	27.63 ± 0.32	13.45 ± 0.28	47.6 ± 1.7
(3)	0.00	9.64 ± 0.51	55.03 ± 0.52	15.00 ± 0.23	134.3 ± 1.9
	0.25	9.13 ± 0.51	52.12 ± 0.52	18.05 ± 0.23	114.3 ± 1.9
	0.50	9.12 ± 0.51	52.06 ± 0.52	18.98 ± 0.23	111.0 ± 1.9
	0.75	9.12 ± 0.51	52.06 ± 0.52	20.01 ± 0.23	107.5 ± 1.9

на образование комплекса состава NiSer_2). При $\text{pH}_{\text{кон}} 8.0$ в системе сосуществуют три частицы: 30% NiSer^+ , 50 % NiSer_2 и 20% NiSer_3^- .

Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 (KNO_3). Величину pH контролировали pH -метром ИПЛ-311. Совпадение расчетных и экспериментальных значений (± 0.15) свидетельствовало о правильности выбора концентрационных условий проведения калориметрического эксперимента. Погрешность измеряемых тепловых эффектов реакций в исследуемых системах найдена как среднеквадратичное отклонение от среднего значения. В качестве примера в табл. 4 приведены исходные экспериментальные данные по теплотам смешения и разведения раствора нитрата никеля(II) с раствором биолиганда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При взаимодействии растворов, содержащих ион металла(II) и L-серин, в исследуемой системе возможно протекание следующих процессов:

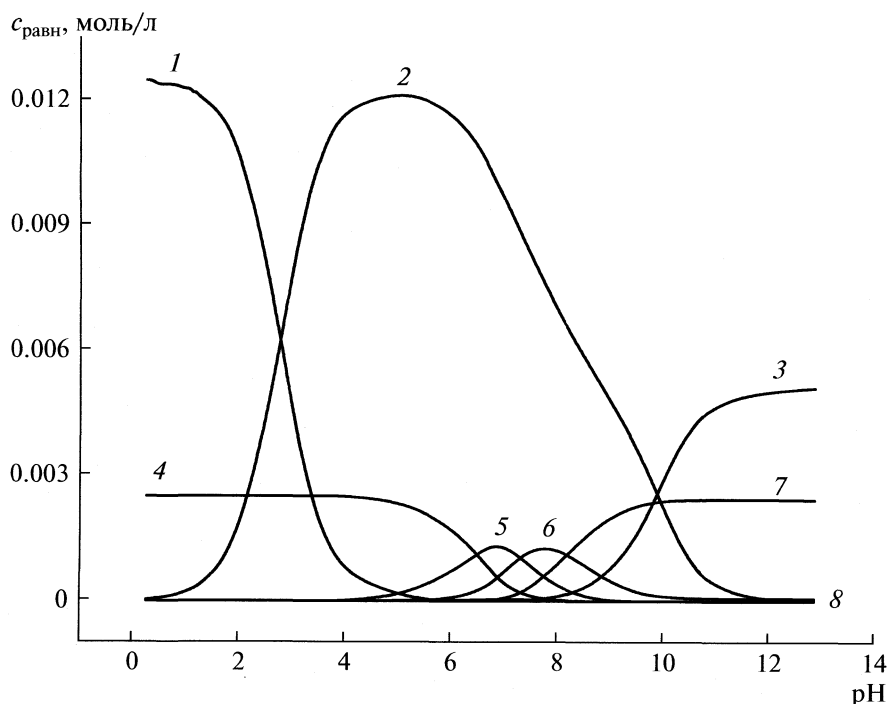


Рис. 1. Диаграмма равновесий в системе никель—L-серин в водном растворе при 298.15 К и значении ионной силы 0.75 М при соотношении [металл] : [лиганд] = 1 : 5 (1 – H_2Ser^+ , 2 – $\text{HSer}^\pm$, 3 – Ser^- , 4 – Ni^{2+} , 5 – NiSer^+ , 6 – NiSer_2 , 7 – NiSer_3^- , 8 – NiOH^+).

Таблица 3. Литературные данные по тепловым эффектам комплексообразования L-серина с ионами 3d-переходных металлов

Ссылка	T , К	I	$-\Delta H(\beta_1)$	$-\Delta H(\beta_2)$
			кДж/моль	
Никель(II)				
[21]	295.15 К	0.1 (KNO ₃)	—	33.47
[22]	283.15 К		21.8	45.5
[13]	298.15 К	0.2 (KNO ₃)	—	32.6
[10]	298.15 К	0.05 (KNO ₃)	14.23	35.15
Кобальт(II)				
[13]	298.15 К	0.2 (KNO ₃)	—	16.7
[10]	298.15 К	0.05 (KNO ₃)	11.30	20.50
Цинк(II)				
[13]	298.15 К	0.2 (KNO ₃)	—	18.0
[10]	298.15 К	0.05 (KNO ₃)	9.62	20.50

Примечание. Значение $\Delta H(\beta_3) = -71.1$ кДж/моль [22]. Приведены калориметрические данные [10, 21] и данные потенциометрии [13, 22].

Таблица 4. Тепловые эффекты взаимодействия раствора L-серина с раствором нитрата никеля(II) при различных значениях ионной силы и температуре 298.15 К

m Ni(NO ₃) ₂ , г	$c_{\text{Ni}}^{\circ} \times 10^3$	$c_{\text{L}}^{\circ} \times 10^2$	$c_{\text{H}}^{\circ} \times 10^3$	$-\Delta_{\text{mix}}H$	$-\Delta_{\text{dil}}H$	$-\Delta H$
	моль/л			кДж/моль		
$I = 0.25$						
0.1559	2.496	1.243	9.140	24.422 ± 0.18	1.994 ± 0.07	22.428 ± 0.18
0.1564	2.500	1.245	6.870	37.558 ± 0.18		35.564 ± 0.18
0.1563	2.500	1.249	3.450	47.719 ± 0.18		45.725 ± 0.18
$I = 0.50$						
0.1560	2.510	1.249	10.650	16.182 ± 0.08	2.273 ± 0.07	13.909 ± 0.08
0.1560	2.510	1.249	8.050	33.951 ± 0.08		31.678 ± 0.08
0.1560	2.510	1.250	4.570	49.856 ± 0.08		47.583 ± 0.08
$I = 0.75$						
0.2625	4.225	1.249	9.343	20.809 ± 0.20	5.059 ± 0.07	15.750 ± 0.20
0.2624	4.224	1.249	6.272	30.073 ± 0.20		29.014 ± 0.20
0.2624	4.225	1.249	3.163	45.417 ± 0.20		40.358 ± 0.20

Экспериментально измеряли суммарные тепловые эффекты взаимодействия раствора $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ с раствором L-серина при заданных исходных значениях pH. Измерены также теплоты разведения раствора нитрата соответствующего металла в растворах фоновых электролитов KNO_3 .

Тепловые эффекты реакций образования комплексов металла(II) с L-серином рассчитывали решением системы трех уравнений с тремя неизвестными:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H^I - \Delta_{\text{dil}}H^I &= \alpha^I[\text{MeSer}^+]\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}^+) + \\ &+ \alpha^I[\text{MeSer}_2]\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}_2) + \\ &+ \alpha^I[\text{MeSer}_3]\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}_3) + \alpha^I[\text{HSer}^\pm]\Delta_{\text{dis}}H + \\ &+ \alpha^I[\text{OH}^-]\Delta H_w + \alpha^I[\text{MeOH}^+]\Delta H(\text{MeOH}^+), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H^{II} - \Delta_{\text{dil}}H^{II} &= \alpha^{II}[\text{MeSer}^+]\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}^+) + \\ &+ \alpha^{II}[\text{MeSer}_2]\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}_2) + \\ &+ \alpha^{II}[\text{MeSer}_3]\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}_3) + \alpha^{II}[\text{HSer}^\pm]\Delta_{\text{dis}}H + \\ &+ \alpha^{II}[\text{OH}^-]\Delta H_w + \alpha^{II}[\text{MeOH}^+]\Delta H(\text{MeOH}^+), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H^{III} - \Delta_{\text{dil}}H^{III} &= \alpha^{III}[\text{MeSer}^+]\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}^+) + \\ &+ \alpha^{III}[\text{MeSer}_2]\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}_2) + \\ &+ \alpha^{III}[\text{MeSer}_3]\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}_3) + \alpha^{III}[\text{HSer}^\pm]\Delta_{\text{dis}}H + \\ &+ \alpha^{III}[\text{OH}^-]\Delta H_w + \alpha^{III}[\text{MeOH}^+]\Delta H(\text{MeOH}^+) \end{aligned} \quad (11)$$

соответствующих трем различным значениям $\text{pH}_{\text{исх}}$ (экспериментально найденные тепловые эффекты смешения и разведения обозначены

разными верхними индексами для соответствующего исходного значения pH).

Здесь $\Delta_{\text{mix}}H$ — тепловой эффект (кДж/моль) смешения раствора L-серина с нитратом металла(II) при соответствующем соотношении [металл] : [лиганд]; $\Delta_{\text{dil}}H$ — тепловой эффект (кДж/моль) разведения раствора $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ в растворе фоновых электролитов; $\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}^+)$, $\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}_2)$ и $\Delta_{\text{comp}}H(\text{MeSer}_3^-)$ — тепловые эффекты реакций образования комплексов MeSer^+ , MeSer_2 и MeSer_3^- соответственно; $\Delta_{\text{dis}}H$ — тепловой эффект диссоциации цвиттер-иона аминокислоты [28]; ΔH_w — тепловой эффект образования воды из ионов [29]; $\Delta H(\text{MeOH}^+)$ — тепловой эффект образования гидроксокомплекса металла [30]; $\alpha[\text{HSer}^\pm]$, $\alpha[\text{MeOH}^+]$ и $\alpha[\text{OH}^-]$ — характеризуют долю частиц $\text{HSer}^\pm$, MeOH^+ и OH^- , соответственно, в системе.

Полноту образования комплексных частиц рассчитывали следующим образом:

$$\alpha_n = [\text{MeSer}_n^{2-n}]_{\text{кон}} / c_{\text{Me}}^\circ, \quad (12)$$

где $[\text{MeSer}_n^{2-n}]_{\text{кон}}$ — равновесные концентрации частиц MeSer_n^{2-n} в конце калориметрического опыта; c_{Me}° — общая концентрация иона Me^{2+} , введенного с ампулой, с учетом разбавления до объема калориметрической жидкости; а доли $\text{HSer}^\pm$, MeOH^+ и OH^- находили как отношение разности равновесных концентраций этих частиц до и после калориметрического опыта к c_{Me}° .

Рассчитанные значения тепловых эффектов процессов образования комплексов L-серина в

водном растворе при значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 (KNO_3) и температуре 298.15 К приведены в табл. 2.

Стандартные тепловые эффекты реакций образования комплексов металлов(II) с L-серином найдены графической экстраполяцией полученных величин к нулевой ионной силе раствора по уравнению [23]:

$$\Delta H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (13)$$

где ΔH — тепловой эффект (кДж/моль) при фиксированном значении ионной силы; ΔH° — стандартное изменение энтальпии в соответствующем процессе (кДж/моль); Δz^2 — разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; $\Psi(I)$ — функция ионной силы, рассчитываемая теоретически; b — эмпирический коэффициент; I — значение ионной силы раствора.

На рис. 2 представлена экстраполяция энтальпий реакций образования комплексов иона металла(II) с L-серином на нулевое значение ионной силы раствора в соответствии с уравнением (13). Как можно видеть, точки удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат тепловые эффекты образования комплексов кобальта(II) с L-серином при нулевой ионной силе раствора. Оптимальные положения прямых найдены по методу наименьших квадратов. Экзотермичность реакций образования комплексов L-серина с ионами Ni(II), Co(II), Cd(II) и Zn(II) увеличивается с ростом ионной силы раствора для всех изученных комплексов.

Энтальпии реакций образования комплексов состава MeSer^+ , MeSer_2 и MeSer_3^- при 298.15 К в широком интервале концентраций “фонового электролита” и в стандартном растворе получены в настоящей работе впервые (табл. 2). Следует отметить, что стандартные термодинамические характеристики процессов образования комплексов 3d-переходных металлов с L-серином рассчитаны при сочетании полученных экспериментальных результатов и данных по равновесиям при 298.15 К.

Интересно сопоставить полученные результаты с литературными данными. Так, значение $\Delta_r H_{\text{NiSer}_2}$, найденное по температурному коэффициенту константы устойчивости при 298.15 К, составляет -32.6 кДж/моль ($I = 0.2$ (KNO_3)) [13]. В то же время, прямым калориметрическим методом в работе [21] определена величина теплового эффекта реакции образования комплекса NiSer_2 , равная -33.5 кДж/моль. Наши данные позволяют оценить значения $\Delta_r H_{\beta 2}$ при $I = 0.1$ и 0.2 (KNO_3); они соответственно равны -32.67 ± 0.65 и -33.15 ± 0.51 кДж/моль. Как можно видеть, эта величина в пределах погрешности совпадает со значением, приведенным в работе [13]. Обычно при последовательном присоединении лигандов к катиону на-

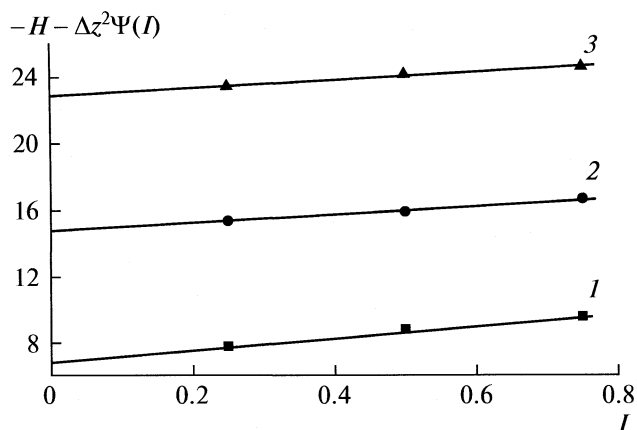


Рис. 2. Графическое определение стандартных энтальпий образования комплексов CoSer^+ (1), CoSer_2 (2) и CoSer_3^- (3) при 298.15 К.

блюдается следующая закономерность: $|\Delta H_{\text{ML}_3}| \leq |\Delta H_{\text{ML}_2}| \leq |\Delta H_{\text{ML}}|$. Это подтверждает и монотонное уменьшение ступенчатых констант устойчивости комплексов. К сожалению, в работе [22] данная закономерность не прослеживается.

Мы также оценили изменение энтальпии в процессе образования бис-координированного комплекса L-серина с ионом кобальта(II) при $I = 0.2$ (KNO_3) и температуре 298.15 К с помощью соответствующего экстраполяционного графика с учетом вклада $[\Delta z^2 \Psi(I)]$; найденная величина $\Delta H_{\beta 2} = -16.91 \pm 0.25$ кДж/моль в пределах погрешности определения совпадает со значением, приведенным авторами работы [13].

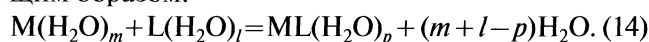
Следует отметить, что значение $\Delta H_{\beta 1} = -9.05 \pm 0.59$ кДж/моль, характеризующее образование монокоординированного комплекса в системе аминокислота — ион Zn^{2+} (табл. 2), хорошо согласуется с величиной $\Delta H_{\beta 1}$, приведенной в работе [10]. Энтальпия образования комплекса ZnSer_2 (табл. 2), в пределах погрешности совпадает с данными [13].

Однако, результаты по тепловым эффектам комплексообразования в системах L-серин—никель(II) и L-серин—кобальт(II), полученные в настоящей работе, отличаются от данных [10]. Авторы [10] предполагали существование в растворе лишь моно- и бис-координированных комплексов.

При расчетах равновесий в системах L-серин—никель(II) и L-серин—кобальт(II) мы сделали попытку пренебречь реакцией (4), т.е. исключили образование комплекса состава ML_3^- . В результате получены следующие величины тепловых эффектов реакций комплексообразования ионов никеля(II) с

L-серином: $\Delta_r H_{\text{NiSer}^+} = -21.09 \pm 0.45$ кДж/моль, $\Delta_r H_{\text{NiSer}_2} = -37.00 \pm 0.48$ кДж/моль, а для кобальта(II) эти значения составили $\Delta_r H_{\text{CoSer}^+} = -12.08 \pm 0.45$ кДж/моль и $\Delta_r H_{\text{CoSer}_2} = -19.38 \pm 0.48$ кДж/моль. Как можно видеть, эти цифры удовлетворительно согласуются со значениями, приведенными в работе [10]. Таким образом, становится понятным расхождение величин тепловых эффектов реакций комплексообразования L-серина с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} , полученных в настоящей работе, со значениями, приведенными авторами работы [10], выполненной в 1972 году. Однако, в настоящее время в базе данных по равновесиям в исследуемых системах [32] цитируется ряд работ [4, 5, 7, 9, 12, 16, 19, 22], доказывающих образование комплексов состава NiSer_3^- и CoSer_3^- и пренебрегать существованием этих частиц было бы не корректно.

Процесс образования комплексной частицы в водном растворе может быть представлен следующим образом:



В результате такой реакции происходит “размораживание” или “плавление” молекул воды около исходных ионов и “замораживание” их около образующегося комплекса [23]. Характерной особенностью этой схемы является также появление в растворе $(m + l - p)$ молей воды из гидратных оболочек ионов в результате реакции. Таким образом, экзотермичность реакции взаимодействия иона Me^{2+} с анионом серина указывает, по-видимому, на преобладающий вклад собственно комплексообразования в изменение энтальпии по сравнению с процессами сольватации — десольватации катионов металла, анионов аминокислоты и образующегося в результате комплекса. Величина ΔC_p для процессов комплексообразования положительна, что имеет место для многих бидентатных лигандов [23].

Комплексообразующую способность переходных металлов с биолигандами часто характеризуют с помощью ряда Ирвинга—Уильямса: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ [33]. В первом приближении Ирвинг и Уильямс объясняли приводимую последовательность устойчивости координационных соединений на основании ионных радиусов и вторых потенциалов ионизации металлов. Успехи теории кристаллического поля и поля лигандов применительно к термодинамике и кинетике реакций комплексообразования переходных металлов стимулировали использование этих теорий для объяснения порядка устойчивости комплексов Ирвинга—Уильямса.

С позиции теории кристаллического поля ряды Ирвинга—Уильямса есть последовательность стабилизации кристаллическим полем, т.е. с рас-

щеплением лигандом энергетических уровней d -электронов уменьшается общая энергия системы, что приводит к стабилизации. Максимальная стабилизация наблюдается для комплексов ионов меди(II). Однако, положение цинка в данном ряду непостоянно.

Из табл. 2 видно, что тепловые эффекты процессов образования комплексов, а, следовательно, и прочность связи лиганда с ионом металла увеличиваются для комплексов состава 1:1 и 1:2 в ряду $\text{Co}^{2+} < \text{Cd} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$. Таким образом, следует отметить, что последовательность Ирвинга—Уильямса справедлива и для комплексов с участием данного лиганда.

Значительные возможности для интерпретации термодинамических характеристик реакций комплексообразования открывает использование подхода, основанного на представлениях Гёрни, подробно описанного в работе [34]. Изменение стандартной энергии Гиббса в процессах комплексообразования в соответствии со схемой Гёрни будет равно:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_3^\circ + \Delta_r G_{\text{нз}}^\circ + \Delta_r G_{\text{кр}}^\circ = -RT \lg \beta^\circ, \quad (15)$$

где β° — термодинамическая константа устойчивости комплекса типа ML_n , $\Delta_r G_3^\circ$ и $\Delta_r G_{\text{нз}}^\circ$ — зависящий и независящий от температуры вклады; $\Delta_r G_{\text{кр}}^\circ$ — кратический (упаковочный) член.

Кроме того, изменение энтальпии в процессе комплексообразования можно представить в виде суммы температурно-зависимого ($\Delta_r H_3$) и температурно-независимого ($\Delta_r H_{\text{нз}}$) слагаемых:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_3^\circ + \Delta_r H_{\text{нз}}^\circ. \quad (16)$$

Гёрни [34] называет зависящие от температуры составляющие $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r G^\circ$ электростатическими, а не зависящие от температуры — ковалентными, однако при этом он указывает, что $\Delta_r G_3^\circ$ и $\Delta_r G_{\text{нз}}^\circ$ не отражают электростатического и ковалентного вкладов в энергию связи металл — лиганд. Зависимость $\Delta_r G_3^\circ$ от диэлектрической проницаемости растворителя связана с уменьшением силы электростатического поля, создаваемого комплексным ионом в результате частичной или полной нейтрализации зарядов реагирующих акваионов.

В нашей лаборатории детально изучены процессы комплексообразования ионов никеля(II), кобальта(II), кадмия(II) и цинка(II) с L-серином при одинаковых условиях. Интересно сопоставить данные по температурно-зависимым и температурно-независимым вкладам термодинамических характеристик процессов комплексообразования в системах 3d-переходный металл—аминокислота (табл. 5).

Таблица 5. Температурнозависимые (з) и независимые (нз) составляющие термодинамических характеристик процессов образования комплексов 3d-переходных металлов с L-серином

Процесс	$-\Delta_{\text{comp}}G_3^\circ$	$-\Delta_{\text{comp}}G_{\text{H}_3}^\circ$	$\Delta_{\text{comp}}H_3^\circ$	$\Delta_{\text{comp}}S_3^\circ$
	кДж/моль			Дж/(моль К)
Me = Co				
(2)	22.66	14.81	8.05	103.0
(3)	40.30	28.94	14.31	183.2
(4)	50.62	40.84	17.98	230.1
Me = Ni				
(2)	21.76	22.22	7.73	98.9
(3)	37.95	41.56	13.48	172.5
(4)	50.54	59.07	17.95	229.7
Me = Cd				
(2)	20.73	14.63	7.36	94.2
(3)	38.42	27.73	13.65	174.6
(4)	46.92	41.06	16.67	213.3
Me = Zn				
(2)	24.47	16.49	8.69	111.2
(3)	44.26	30.68	15.72	201.2

Примечание. $\Delta_{\text{comp}} G_{\text{нз}}^\circ = \Delta_{\text{comp}} H_{\text{нз}}^\circ$.

Анализ температурно-зависимых и температурно-независимых вкладов термодинамических характеристик реакций комплексообразования в исследуемых системах показал, что температурно-зависимые слагаемые $\Delta_r H_3^\circ$ во всех случаях положительны и имеют достаточно близкие значения для монокоординированных комплексов металла(II) с аминокислотой, т.е. мало чувствительны к электронному строению центрального иона. Температурно-независимые слагаемые $\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ$ имеют отрицательные значения; их величины для комплексов одинакового состава (ML^+ , ML_2 и ML_3^-) становятся более отрицательными в ряду Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} . Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что независимые от температуры слагаемые $\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ$ мало чувствительны к координации лигандов через донорные атомы кислорода ацетатных групп, а определяются главным образом, природой центрального иона и числом координационных атомов аминного азота лиганда. Следует отметить, что вклады $\Delta_r H_3^\circ$ достаточно близки для моно-, бис- и трис-координированных комплексов серина с ионами никеля(II) и кадмия(II) (так, $\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ \text{NiSer}^+ = 7.73$ кДж/моль, $\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ \text{CdSer}^+ = 7.36$ кДж/моль).

Положительное для всех комплексов L-серина с 3d-переходными металлами значение $\Delta_r S_3^\circ$ свидетельствует об уменьшении силы электростатического взаимодействия полярных молекул растворителя с комплексным ионом и высвобождении некоторого числа молекул воды из гидратных оболочек исходных реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anwar Z., Azab H. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. P. 1151.
2. Ahmed I., El-Roudi O., Boraei A. // Ibid. 1996. V. 41. P. 386.
3. Patel M., Patel N., Joshi J. // J. Indian Chem. Soc. 1993. V. 70. P. 569.
4. Bottari E., Festa M., Jasionowska R. // J. Coord. Chem. 1988. V. 17. P. 245.
5. Bottari E., Porto R. // Ann. Chim. 1985. V. 75. P. 393.
6. Фридман Я.Д., Долгашева Н.В., Немальцева Т.Г. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. № 6. С. 1482.
7. Pettit L., Swash J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976. P. 2416.
8. Фридман Я.Д., Сванидзе О.П., Долгашева Н.В., Гогоршвили П.В. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 12. С. 3304.
9. Williams D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973. P. 1064.
10. Gergely A., Mojzes J., Kassai-Bazsa Z. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 1277.
11. Gergely A., Sovago I., Nagapal, Kiraly R. // Inorg. Chem. Acta. 1972. V. 6. P. 435.
12. Letter J., Bauman J. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 437.
13. Raju E., Mathur M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 2181.
14. Berthon G. // Pure & Appl. Chem. 1995. V. 67. P. 1117.
15. Dodke R., Khan F. // J. Indian Chem. Soc. 1993. V. 70. P. 14.
16. Ожерельев И.Д., Паладе Д.М., Сполитак Т.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 12. С. 1226.
17. Rey F., Antelo J. // Polyhedron. 1990. V. 9. P. 665.
18. Rao A., Venkataiah P. // J. Coord. Chem. 1989. V. 20. P. 69.
19. Bottari E., Festa M., Jasionowska R. // Ibid. 1988. V. 17. P. 245.
20. Fan Chunmei, Zhang Jia // Chem. J. of Univ. 1987. P. 1.
21. Stack W., Skinner H. // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 1136.
22. Pelletier S. // Comp. Rend. 1957. V. 245. P. 160.
23. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
24. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
25. Каракин Ю.В., Ангелов М.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 217 с.

26. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Морозова Р.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов 2-е изд. перераб. и доп. М.: Дрофа, 2004. 416 с.
27. Кочергина Л.А., Дробилова О.М., Дробилов С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 35.
28. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Ивенькова С.Г., Анферова О.Ю. // Межвуз. сб. научн. тр. "Сольватационные процессы в растворах". ИХТИ: Иваново, 1980. С. 55.
29. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
30. Назаренко В.П., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 2460.
31. Кочергина Л.А., Дробилова О.М. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1729.
32. IUPAC Stability Constants Database SCQUERY. Version 3.09. Academic Software, Otley (UK), 2003.
33. Эйхгорн Г. Неорганическая биохимия. Т. 1: Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 711 с.
34. Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 1. С. 3.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.188.2

НОВЫЕ НЕПЛАТИНОВЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Ru ДЛЯ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА В ЩЕЛОЧНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

© 2009 г. М. Р. Тарасевич*,**, В. Н. Титова*, А. А. Явич*, Н. В. Петрова*, В. А. Богдановская*

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

**Национальная инновационная компания "Новые энергетические проекты", Москва

E-mail: bogd@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 02.07.2008 г.

Синтезированы и исследованы анодные катализаторы типа RuM (RuNi, RuNiPd, RuCr, RuV) для окисления этанола в щелочном электролите. Показано, что активность катализаторов повышается в ряду $RuNi < RuCr < RuV$ и возрастает с увеличением удельной поверхности углеродного носителя. Установлено, что RuV-катализатор является наиболее активным и стабильным, что обусловлено его структурными особенностями, а именно, образованием твердого раствора RuV, декорированного оксидами.

В настоящее время этанол рассматривается как второе по значимости после метанола топливо для прямого окисления в топливных элементах (ТЭ) [1]. Преимуществом этанола по сравнению с метанолом является его химическая и экологическая безопасность и возможность производства в неограниченных количествах биокаталитическим путем из биомасс растительного происхождения.

Наиболее изучены кислотные и щелочные ТЭ с использованием этанола в качестве топлива. Элементы со щелочным электролитом имеют определенные преимущества [2, 3]: кинетика катодной реакции восстановления кислорода и анодной реакции окисления топлива является более благоприятной по сравнению с кислотным электролитом. Кроме того, относительно низкая коррозионная активность щелочного электролита позволяет использовать в качестве катализаторов такие металлы, как железо, кобальт, никель и др., а также их оксиды. Это расширяет круг материалов, пригодных для создания электрокатализаторов, позволяет разработать каталитические системы с повышенной селективностью в отношении образования CO_2 и устранить использование платины.

Таким образом, приоритетным направлением в области ТЭ является создание новых анодных не содержащих платину катализаторов, позволяющих получать высокую активность и глубину реакции при прямом окислении этанола в щелочном электролите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированы термохимическим методом [4, 5] и исследованы бинарные неплатиновые катализаторы для щелочных электролитов на основе рутения, такие как RuNi, RuCr и RuV на различных углеродных носителях (XC72, Kajin-300, Kajin-600 и Black Pearl). В качестве солей рутения использовался гидрохлорид рутения $RuOHCl_3$, а солей второго компонента — сульфат никеля $NiSO_4$, сернокислый хром $Cr_2(SO_4)_3$ или ванадил сульфат $VOSO_4$, соответственно.

Исследование каталитической активности катализаторов в отношении окисления 1М этанола осуществляли в 2М NaOH при температуре 60°C в атмосфере аргона путем снятия анодных поляризационных кривых со скоростью изменения потенциала 1мВ/с. Катализатор наносили на никелевую сетку в количестве 1–5 мг. Электродом сравнения служил ртутно-окисный электрод. Воспроизводимость активности катализатора довольно высокая и от образца к образцу не превышает 0.5 А/г.

Измерения удельной поверхности синтезированных катализаторов определяли по адсорбции CO, исходя из того, что на десорбцию одного линейно адсорбированного монослоя CO с 1 см² поверхности затрачивается 0.42×10^{-3} Кл. Полученное таким образом количество электричества позволяет рассчитать поверхность катализатора, доступную для адсорбции CO.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучали морфологию катализаторов на электронных микроскопах EM-301 "Philips" и EM-401T. Рентгеноструктурные исследования (РДА) проводили на дифрактометре

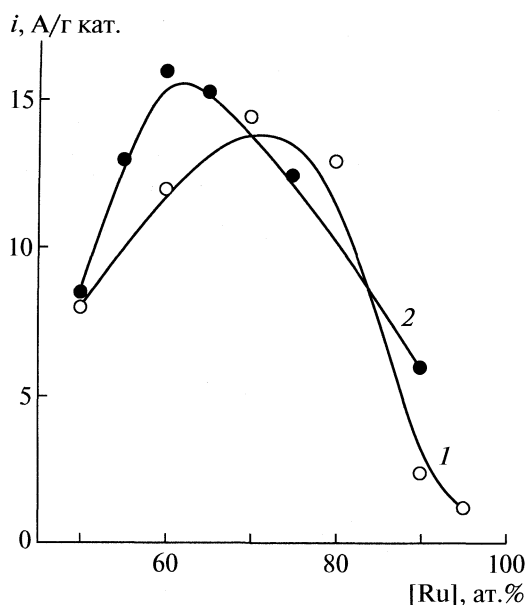


Рис. 1. Зависимости активности катализаторов при $E = 0.43$ В от их состава: 1 – 20 мас. % RuCr; 2 – 20 мас. % RuV.

JDX-10PA. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) измеряли на спектрометре VG ESCA 3.

Исследование глубины окисления этанола в ТЭ со щелочным электролитом проводили в полуэлементе с разделенными катодным и анодным пространствами. Продукты реакции в анолите анализировали после пропускания определенного количества электричества с использованием различных катализаторов. Определение концентрации ацетальдегида, уксусной кислоты и диоксида углерода, растворенного в электролите, осуществляли методом газовой хроматографии с применением хроматографа 3700.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения оптимального состава катализаторов RuNi, RuCr и RuV на XC72 изучена зависимость скорости окисления этанола от содер-

Таблица 1. Оптимальные составы катализаторов на основе Ru (RuM) на саже XC72 и их удельная активность

M	[M], мас. %	Ru/M	i , А/г
Ni	15	68/32	13–13.5
Cr	20	70/30	14.5–15
V	20	60/40	16–16.5

Примечание. Активность катализатора (i) при $E = 0.43$ В (ОВЭ – обратимый водородный электрод).

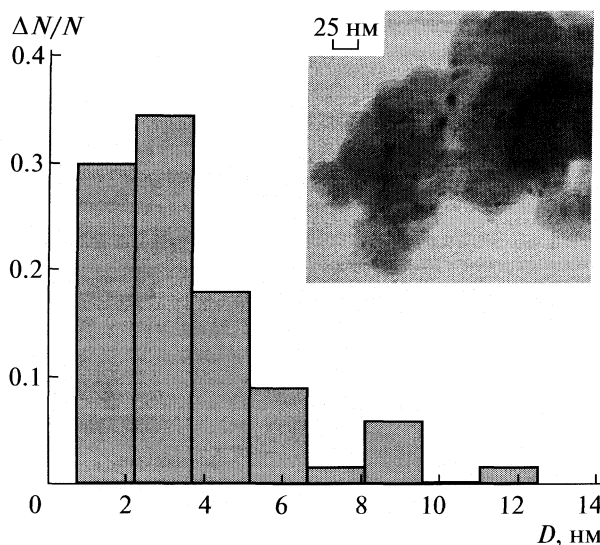


Рис. 2. Морфология катализатора 20 мас. % RuV (60/40) на XC72 и гистограммы распределения металлических частиц по размерам.

жания суммы металлов на саже и атомного соотношения металлов (M) в катализаторе (рис. 1).

Проведенные исследования показали, что зависимость активности катализатора от его состава носит ярко выраженный экстремальный характер. Максимальные значения активности для исследованных катализаторов достигаются при параметрах, представленных в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что активность катализаторов возрастает в ряду: RuNi < RuCr < RuV.

Определение морфологии исследуемых катализаторов методом ПЭМ показало, что как для RuNi-, так и для RuCr-катализаторов характерно равномерное распределение металлической фазы на саже и ее высокая дисперсность – средний размер частиц 1.5–2.5 нм. Для RuV-катализатора (рис. 2) наблюдается также равномерное распределение металлической фазы на поверхности сажи со средним размером частиц 2–5 нм.

Методами РФЭС и РДА исследована структура RuNi катализатора, синтезированного на саже XC72. Сопоставление величин энергии связи ($E_{св}$) для металлического Ru и рутения в составе RuNi (табл. 2) свидетельствует об отсутствии влияния как никеля на электронное состояние рутения, так и рутения на $E_{св}$ никеля. Не наблюдается также изменения параметра a кристаллической решетки Ru. Это позволяет сделать вывод об отсутствии сплавообразования и какого-либо электронного взаимодействия между рутением и никелем и присутствии Ru в металлическом состоянии.

В то же время по данным РДА частицы никеля находятся в виде Ni^{2+} , по-видимому, в оксидном состоянии и декарируют частицы металлического

рутения. Установлено также, что ведение Ni приводит к диспергированию частиц Ru при синтезе катализатора. Аналогичные результаты получены для системы RuCr.

Данные РДА для RuV-катализатора представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что в спектре дифрактограммы присутствуют только два пика, первый из которых соответствует исходной саже, а второй твердому раствору на основе рутения и ванадия. Как будет показано ниже, именно образование твердого раствора RuV, по-видимому, декорируемого оксидами, приводит к стабилизации каталитической системы.

На примере катализатора RuCr определена взаимосвязь между активностью катализатора и его удельной поверхностью, которую определяли методом электрохимической сорбции CO. Результаты измерений представлены в табл. 3.

Полученные данные свидетельствуют о том, что наблюдается непосредственная связь между активностью катализатора и его удельной поверхностью.

Для выяснения возможности повышения каталитической активности катализаторов изучено влияние природы углеродных носителей, которые по величине удельной поверхности располагаются в ряд: Black Pearl > KaJin 600 > KaJin 300 > XC72, составляя 1500, 1200, 850 и 220 м²/г соответственно. На указанных сажах синтезированы катализаторы RuNi, RuCr и RuV оптимального состава. На рис. 4 представлены анодные поляризационные кривые окисления этанола на примере RuV-катализатора на всех рассматриваемых сажах. Из полученных данных видно, что электролитическая активность катализаторов находится в прямой зависимости от удельной поверхности саж, т.е. чем больше удельная поверхность носителя, тем выше скорость окисления этанола.

Обобщенные данные по влиянию природы углеродных носителей на удельную активность исследованных катализаторов, представлены в табл. 4.

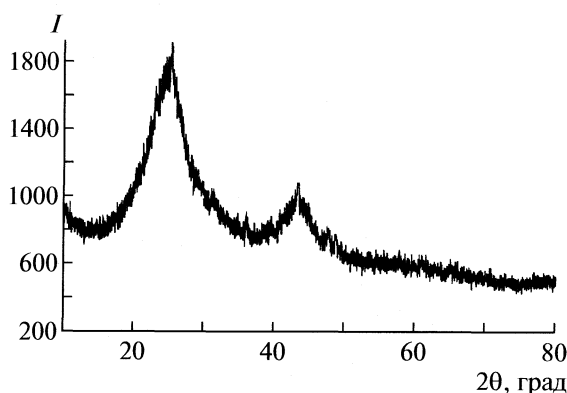


Рис. 3. Дифрактограмма катализатора 20 мас. % RuV (60/40) на саже XC 72.

Таблица 2. Характеристики катализаторов (Ru/Ni, ат. %) по данным РФЭС и РДА

Катализатор	$E_{\text{CB}}, \text{эВ}$		$a \text{ (Ru), \AA}$
	Ru $3d_{5/2}$	Ni $2p_{3/2}$	
C + Ru			
Ru	280.4	—	2.714
RuNi (84/16)	280.3	854.6	2.712
RuNi (68/32)	280.5	855.7	2.687
C + Ru + Ni ²⁺			
RuNi (58/42)	—	—	2.700
RuNi (37/63)	280.1	855.2	2.694

Таблица 3. Зависимость активности катализатора 20 мас. % RuCr на саже XC72 при потенциале 0.43 В (ОВЭ) от атомного соотношения металлов (Ru : Cr)

Ru : Cr	$i, \text{мА/мг кат.}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$
9.5 : 0.5	8.7	31.3
9 : 1	12.4	57.1
4 : 1	14.0	65.8
7 : 3	16.0	80.5

Обозначения: i — активность, S — удельная поверхность катализатора.

Из данных табл. 4 следует, что для всех исследованных катализаторов характерно значительное увеличение активности при использовании носителей с большей удельной поверхностью.

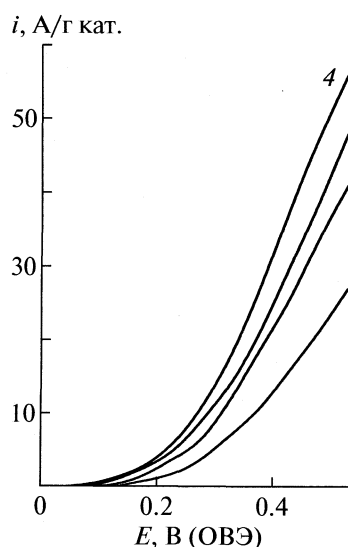


Рис. 4. Влияние типа углеродных носителей на удельную активность катализатора 20% RuV (60/40) при окислении 1М C₂H₅OH в 2М NaOH: 1 — XC72, 2 — KaJin300, 3 — KaJin600, 4 — Black Pearl.

Таблица 4. Активность катализаторов (*i*, А/г кат.) в 2М NaOH + 1М C₂H₅OH при 60°C на различных углеродных носителях

<i>E</i> , В (ОВЭ)	15% RuNi (68 : 32)			20% RuCr (70 : 30)	20% RuV (60 : 40)				20% Pd E-TEK
	XC72	Kajin 300	Black Pearl	XC72	XC72	Kajin 300	Kajin 600	Black Pearl	XC72
0.33	5.6	12.0	15.0	6.8	7.2	13.0	14.0	18.0	3.5

Таблица 5. Определение полноты окисления этанола (2М C₂H₅OH) в 6М NaOH, *t* = 60°C, *E* = 0,43В (ОВЭ), *Q* = 500 Кл

Катализаторы	<i>m</i> , г (опыт)	<i>Q</i> , Кл	<i>m</i> , г (опыт)	<i>Q</i> , Кл	Σ <i>Q</i> , Кл	<i>N</i>
	уксусная кислота		диоксид углерода			
15% RuNi(68/32)/XC72	0.047	302	0.013	172	474	6
20% RuV(60/40)/XC72	0.032	205	0.021	277	482	8.5
40% Pd/XC72	0.034	218	0.020	263	481	8

Обозначения: *N* – число электронов.

Сопоставление результатов, полученных на различных катализаторах с одним и тем же углеродным носителем, показало, что активность катализаторов во всем исследованном интервале потенциалов возрастает в ряду: RuNi < RuCr < RuV.

Поскольку, палладиевые катализаторы обладают высокой активностью при окислении этанола в щелочной среде [6], активность синтезированных систем сопоставлена с активностью коммерческого катализатора E-TEK (20 мас. % Pd). Как видно из табл. 4, активность катализаторов RuM выше активности палладиевых катализаторов.

Достаточно высокая полнота окисления этилового спирта является необходимым условием устойчивого функционирования ТЭ. Анализ литературных данных показывает [7], что окисление этилового спирта может протекать по двух-, четырех- и 12-ти электронной реакции с образованием ацетальдегида, уксусной кислоты и диоксида углерода соответственно, что зависит от природы катализатора и условий электролиза. Определение полноты окисления спирта проводили на различных катализаторах, синтезированных на саже XC72: 15 мас. % RuNi (68/32 ат. %), 20 мас. % RuV(60/40 ат. %) и коммерческом катализаторе E-TEK (40 мас. % Pd). Проведенные исследования включали изучение влияния потенциала электрода, количества пропущенного электричества и температуры электролита. Ацетальдегид в электролите после электролиза обнаружен не был. Показано на RuNi электроде, что при смещении потенциала в положительную сторону глубина окисления спирта снижается, т.е. наблюдается увеличение доли образования уксусной кислоты. Наиболее важным фактором, способствующим углублению реакции окисления этанола, является повышение температуры, при этом карбонизация

электролита резко снижается вследствие уменьшения растворимости CO₂ в электролите [8].

В табл. 5 представлены данные, характеризующие выход уксусной кислоты в % к расчетному значению, соответствующему протеканию только четырех электронной реакции и данные по выходу CO₂ по 12-ти электронной реакции.

Из сопоставления представленных результатов видно, что доля 4-х электронной реакции с образованием уксусной кислоты на RuV и Pd катализаторах меньше, чем на RuNi. В то же время доля 12-ти электронной реакции с образованием диоксида углерода на RuV и Pd выше, по сравнению с RuNi в одинаковых условиях. При этом показано, что при смещении потенциала в положительную сторону (0.43–0.53 В) глубина окисления спирта снижается, в то время как при более низких потенциалах (0.23–0.33 В) количество электронов, принимающих участие в реакции окисления спирта, достигает 9–10.

Одной из важнейших характеристик катализаторов, помимо активности, является их стабильность. В связи с этим проведено определение изменения скорости окисления этанола в щелочной среде от времени хранения катализаторов на основе Ru, таких как RuNi, RuNiPd и RuV. Полученные данные приведены на рис. 5.

Результаты исследований свидетельствуют о довольно низкой стабильности RuNi катализатора, активность которого снижается уже в первые сутки после его приготовления (рис. 5, кривая 1). Для повышения срока службы этого катализатора проведена его модификация палладием. Как видно из рис. 5, это способствовало повышению стабильности RuNi до 30 суток (кривая 2). В то же время, рутений-ванадиевый катализатор оказался гораздо стабильнее (кривая 3): его активность,

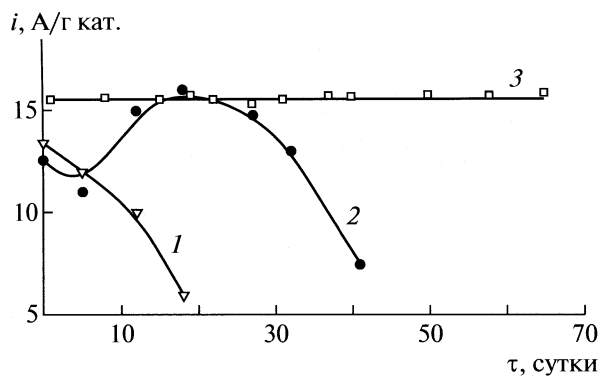


Рис. 5. Изменение активности катализаторов на XC72 при окислении 1М C_2H_5OH в 2М NaOH во времени: 1 – 15% RuNi (68/32), 2 – 15% RuNi (68/32) + 5% Pd, 3 – 20% RuV (60/40); $E = 0.43$ В (ОВЭ).

измеренная после хранения более 70 суток, практически не изменяется и составляет ~16 А/г при $E = 0.43$ В (ОВЭ).

Таким образом, проведенные исследования показали, что наблюдается прямая связь между активностью анодных катализаторов (RuNi, RuCr, RuV), их удельной поверхностью и удельной поверхностью углеродного носителя.

Установлено также, что удельная активность и стабильность разработанного нового анодного катализатора RuV выше по сравнению с другими катализаторами RuM ($M = Ni, Cr$). Это объясняется тем, что в отличие от RuNi катализатора, где наблюдаются две фазы – металлический Ru и оксид никеля, в случае RuV имеет место образование твердого раствора RuV, декорированного оксидами.

Таким образом, из всех синтезированных и изученных нами катализаторов на основе рутения RuV катализатор является наиболее стабильным в условиях хранения и наиболее активным в отношении окисления этанола в щелочной среде. Такое поведение этого катализатора, вероятно, обусловлено его структурными особенностями, а именно, образование твердого раствора RuV, декорированного оксидами, приводит к стабилизации каталитической системы.

Авторы благодарят профессора О.Г. Ларионова за проведение хроматографических измерений и ООО НИК-НЭП за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gonzalez-Pereira M., Davida Gimenez M., Elizalde M. P. et al. // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 49. P. 3917.
2. Sen Gupta S., Mahapatra S.S., Dattaa J.J. // *Power Sources*. 2004. V. 131. P. 184.
3. Bagoli Joyeeta, Bhattacharya Sravan Kumar // *J. Power Sources*. 2007. V. 163. P.661.
4. Tarasevich M.R., Karichev Z.R., Bogdanovskaja V.A. et al. // *Electrochem. Commun.* 2005. V. 7. P. 141.
5. Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р., Каричев З.Р., Богдановская В.А. // Тр. Международ. симп. по водородной энергетике. 1–2 нояб. М.: Изд-во МЭИ, 2005. С. 91.
6. Zheng Hai Tao, Li Yongliang, Chen Shuixia, Shen Pei Kang // *J. Power Sources*. 2006. V. 163. P. 371
7. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Богдановская В.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им.Д.И. Менделеева). 2006. Т. 1. № 6. С. 109.
8. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М., Л.: Химия, 1964, Т. 3. С. 316.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 542.941.7

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ ЭТАНОЛА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2009 г. Н. В. Лапин, А. Н. Редькин, В. С. Бежок, А. Ф. Вяткин

Российская академия наук,

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов, Черноголовка Московской области

E-mail: lapin@ipmt-hpm.ac.ru

Поступила в редакцию 15.07.2008 г.

Показана высокая эффективность никелевого катализатора на SiO_2 -носителе в процессе низкотемпературной конверсии этанола с целью получения водорода. Установлено, что из одного моля спирта получается один моль водорода. Отмечено, что данный катализатор не стимулирует реакции метанирования и шифт-реакцию.

Вследствие высокой эффективности, высокой плотности тока и низкой рабочей температуры (обычно 80°C) топливные элементы с полимерной протонопроводящей мембраной рассматриваются в настоящее время в качестве одного из наиболее перспективных источников энергии для различных применений. При этом они перспективны и с точки зрения уменьшения выбросов в окружающую среду.

В качестве топлива для этих элементов требуются чистый водород или богатая водородом газовая смесь, которые нуждаются в накоплении и хранении, или могут непосредственно вырабатываться в устройствах, интегрированных непосредственно с топливным элементом. Вследствие отсутствия в настоящее время подходящих накопителей водорода и необходимой инфраструктуры его распределения каталитический реформинг подходящих углеводов или спиртов с целью получения водорода привлекает все большее внимание. До последнего времени из-за доступности и легкости реформинга метанол рассматривался как основной кандидат для получения водорода. В научной литературе опубликованы неплохие результаты многочисленных исследований в этой области [1–5]. Однако метанол обладает существенным недостатком — он токсичен. К тому же, вследствие его химической стойкости возникает проблема утилизации метанола.

В последнее время этанол привлекает все большее внимание как перспективный источник водорода для топливных элементов. К тому же, для этой цели возможно использование биоэтанола, который обладает рядом преимуществ: а) он легко доступен, дешев и является возобновляемым источником энергии, б) в противоположность метанолу он не токсичен, в) в отличие от природных углеводов (бензин и др.) этанол не содержит примесей серосодержащих соедине-

ний, которые (являясь “каталитическими ядами”) могут отравлять катализаторы, применяемые при реформинге этанола, и электрокатализаторы топливного элемента.

Изучение конверсии этанола проводилось на различных катализаторах: Ni, Co, их сплавах с Cu, благородных металлах на различных носителях [6–11]. Реакция водно-парового реформинга этанола сильно эндотермична и максимальный выход водорода наблюдается при высоких температурах процесса, обычно выше 600°C . Высокая температура процесса способствует образованию большого количества оксида углерода, который отравляет катализатор анода топливного элемента. К тому же при высокой температуре конверсии возникает проблема охлаждения реформата, так как рабочая температура топливного элемента с полимерной мембраной составляет обычно 80°C . При высокой температуре реформинга возникает еще одна проблема — деактивация катализатора из-за высаживания углерода в виде графита или даже нанотрубок [5, 6].

Катализатор, содержащий Cu, предпочтителен для дегидрогенизации, приводящей к образованию больших количеств ацетальдегида [6]. С другой стороны, катализаторы, содержащие Ni и Co, реформируют этанол более эффективно, но приводят к образованию значительного количества CH_4 и стимулируют реакции гидрирования CO и CO_2 , снижающие выход водорода. Потеря активности из-за осаждения углерода представляет дополнительную проблему при использовании этих катализаторов. Катализаторы на основе Cu менее эффективны из-за окисления активной фазы [6]. Благородные металлы высокоэффективны при конверсии этанола [6], однако они дороги и маловероятно, что найдут широкое применение на практике. Природа носителя катализатора также играет роль в селективности образования водоро-

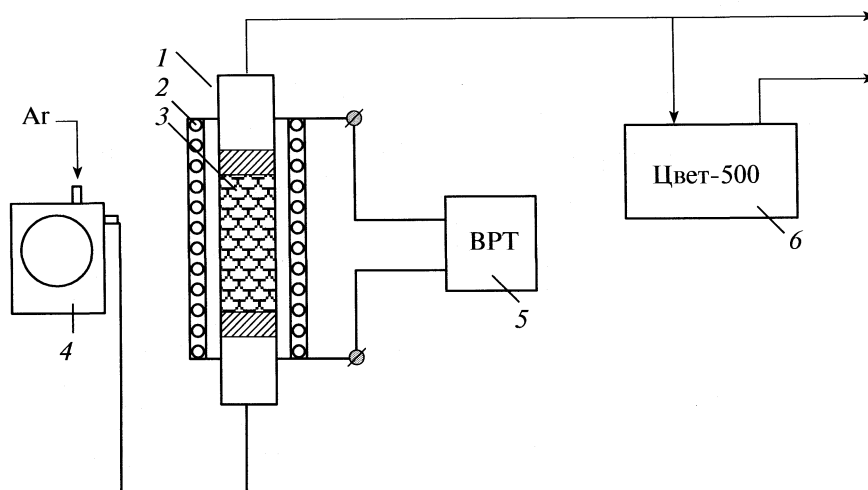


Рис. 1. Схема экспериментальной установки; 1 — реактор, 2 — печь, 3 — катализатор, 4 — перистальтический насос Патрикеева, 5 — ВРТ, 6 — хроматограф.

да. Кислые носители, такие как Al_2O_3 стимулируют дегидратацию, в то время как основные носители, такие как MgO , способствуют реакции дегидрогенизации [9–11]. Лучшие каталитические характеристики с высокой селективностью по водороду и низкой селективностью по нежелательным побочным продуктам демонстрируют катализаторы на таких носителях, как CeO_2 и ZrO_2 .

В данной работе исследуется известный, однако малоизученный процесс низкотемпературного реформинга этанола с целью получения водорода. Из литературы известно [5–8], что низкотемпературный реформинг этанола можно разделить на две стадии, хотя возможен и вариант совместного протекания реакций. На первой стадии этанол дегидрогенизируется с образованием ацетальдегида и водорода. На второй стадии ацетальдегид расщепляется на метан и оксид углерода. Далее возможно протекание реакции между оксидом углерода и водой с образованием водорода и диоксида углерода. Катализаторы на основе Ni могут стимулировать эту реакцию [6]. Особенность настоящей работы состоит в том, что в ней исследован процесс низкотемпературного реформинга этанола с участием никелевого катализатора, ранее разработанного нами для пиролитического синтеза углеродных нанотрубок [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на проточной установке (рис. 1), основным элементом которой является цилиндрический микрореактор с внутренним диаметром 6 мм и длиной 70 мм. Реактор помещался в печь с резистивным нагревом, температура которой регулировалась высокоточным регулятором температуры (ВРТ), точность регулировки составляла 1 К. Этанол подавался в реак-

тор перистальтическим насосом Патрикеева или из барботера, который продувался потоком аргона. Температура барботера равнялась комнатной температуре. Расход аргона измерялся ротаметром и изменялся в интервале 10–100 $\text{см}^3/\text{мин}$. Температура реактора изменялась в пределах 50–425°C. Загрузка катализатора находилась в интервале 0.06–0.08 г (вместе с носителем). Высота слоя катализатора в реакторе составляла 40 мм. Поток этанола изменялся от величины 0.12 г/ч (барботер) до 1.5 г/ч (перистальтический насос).

Каталитический материал приготавливали по собственной разработанной методике. Для получения основы беззольную фильтровальную бумагу обрабатывали 20%-ным раствором тетраэтоксисилана в спирте, после чего выдерживали в эксикаторе над 10%-ным водным аммиаком. Процедуру повторяли несколько раз до достижения необходимого привеса массы. Далее материал отжигали на воздухе при 200°C в течение часа, затем температуру поднимали до 700°C и выдерживали в течение 2 ч. В результате волокна целлюлозы полностью выгорали, и получался материал, состоящий из спеченных пористых тонкостенных микротрубок из SiO_2 . Полученную “бумагу” из оксида кремния пропитывали раствором нитрата никеля и далее отжигали при 400°C. Приготовленный таким образом каталитический субстрат обладает развитой поверхностью и хорошей газопроницаемостью. В экспериментах использовали образцы с содержанием NiO 25 мас. %.

Первые пробные эксперименты с водно-этанольной смесью (мольное отношение вода:этанол 1:1) показали, что на этом катализаторе реакция между монооксидом углерода и водой (шифт-реакция) не идет. Поэтому дальнейшие эксперименты проводились только со смесью азеотропного

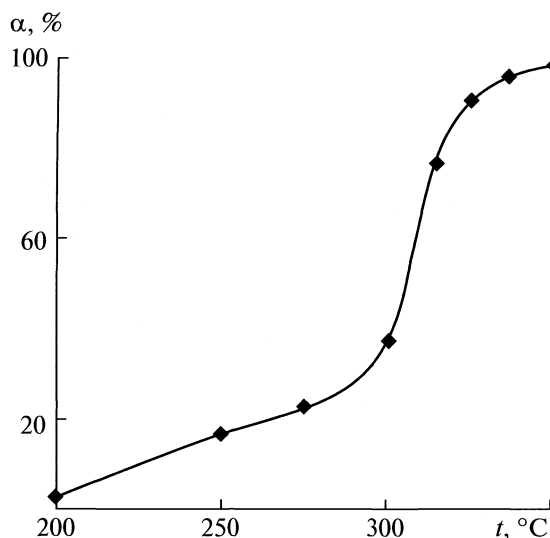


Рис. 2. Зависимость степени превращения этанола (конверсии — α) от температуры процесса. Поток этанола 0.12 г/ч. Загрузка катализатора 0.06 г.

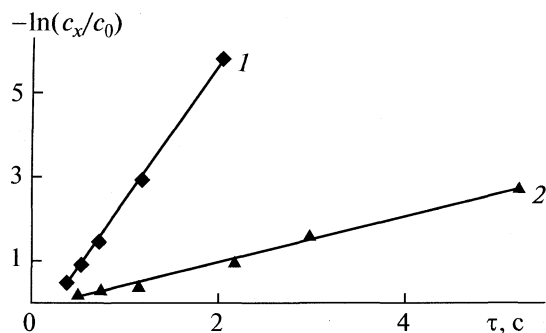


Рис. 3. Зависимости доли не прореагировавшего этанола от времени контакта при 375 (1) и 325°C (2). Поток этанола 0.12 г/ч. Загрузка катализатора 0.06 г; c_x и c_0 — концентрация этанола на выходе из реактора и в исходной смеси соответственно.

состава этанол (96 мас. %) — вода (4 мас. %). Испарение этой смеси в барботере не приводило к изменению состава смеси, что обеспечивало ее постоянство в течение всего эксперимента. Анализ газовой фазы осуществлялся на газовом хроматографе “Цвет-500”. Для этого использовались две колонки: с молекулярными ситами А5 (регистрация простых газов) длиной 2 м и с полисорбом-1 длиной 2 м (регистрация этанола, воды и ацетальдегида). Детектор — катарометр. ИК-спектры выходящих из реактора газов записывали на приборе Specord M82.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее с использованием ИК-спектроскопии в работе [12] были качественно изучены особенности пиролиза паров этанола на катализаторе NiO/SiO_2 в проточном реакторе при температуре 550°C. Установлено, что при отсутствии каталитического материала пары этанола, проходя сквозь реактор, практически не разлагаются. При наличии катализатора в ИК-спектре выходящих из реактора газов обнаруживается полоса при 1725 см^{-1} , характерная для альдегидов, а также дублет при 2140 см^{-1} , принадлежащий монооксиду углерода, и интенсивные острые пики при 3020 и 1305 см^{-1} , относящиеся к метану. Кроме того, в спектре выходящих газов дополнительно появляется интенсивная полоса при 2350 см^{-1} , относящаяся к диоксиду углерода.

Процесс пиролиза этанола при 550°C сопровождается интенсивным выделением углеродного волокнистого наноматериала (до 100% по отношению к массе катализатора). Осаждение угле-

рода приводит к дезактивации катализатора и процесс пиролиза быстро затормаживается. При снижении температуры скорость осаждения углерода резко уменьшается (практически до нуля при 350°C). Это обстоятельство позволяет существенно увеличить время работоспособности катализатора. Особенности пиролиза паров этанола на исследуемом катализаторе при температуре ниже 400°C исследованы количественно с использованием метода хроматографии.

На рис. 2 показана степень превращения спирта при различных температурах. Из рис. 2 видно, что процесс пиролиза этанола начинается уже при температуре 200°C. Резкое увеличение доли прореагировавшего спирта наблюдается при температуре 300°C, и уже при температуре 350°C этанол практически полностью реформируется.

Представляет интерес определить порядок реакции по этанолу. На рис. 3 приведены типичные зависимости логарифма доли не прореагировавшего спирта от времени нахождения реакционной смеси в реакторе. Видно, что в координатах, соответствующих первому порядку реакции, соблюдается необходимая линейная зависимость при температурах 325°C и 375°C. Линейный характер зависимости указывает на то, что в исследованном интервале температур течение реакции каталитического пиролиза спирта не лимитируется адсорбционными процессами, прежде всего процессом десорбции продуктов реакции.

На рис. 4 приведено изменение содержания газовой фазы для всех найденных продуктов реакции в зависимости от температуры процесса пиролиза. Видно, что при увеличении температуры наряду с увеличением степени конверсии этанола, увеличивается выход H_2 и CH_4 , достигающий максимума при температуре 400–425°C. При этом содержание основных компонентов газовой фазы (водорода, метана и оксида углерода) близки и находятся в районе 33 об. %, Из известных

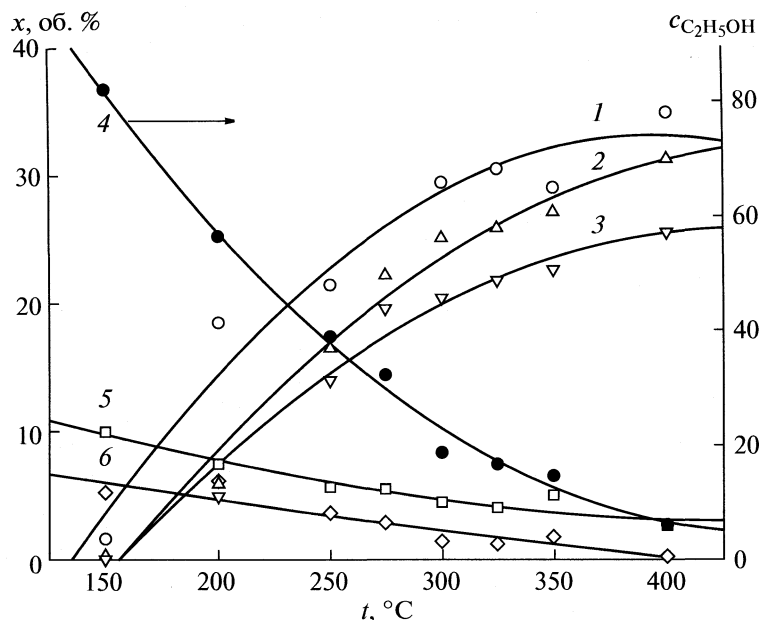


Рис. 4. Зависимости состава газовой фазы (x) от температуры процесса; 1 – водород, 2 – метан, 3 – оксид углерода, 4 – этанол, 5 – вода, 6 – ацетальдегид. Поток этанола 1.5 г/ч. Загрузка катализатора 0.08 г.

литературных данных [5] следует, что в исследованном температурном интервале конечными продуктами превращения этанола являются водород, метан и оксид углерода. Это означает, что объемные концентрации этих продуктов должны быть равными, что и наблюдается в пределах ошибки экспериментов. При этом не наблюдается протекание шифт-реакции (реакция оксида углерода и воды) в заметных количествах. Не наблюдается и образование обязательного в этом случае диоксида углерода. Снижение же концентрации воды, присутствующей в ректификате в количестве 10 мол. %, полностью объясняется, как показал расчет, увеличением объема газовой фазы, так как из одного моля этанола получается в результате три моля продуктов. Также не наблюдается протекание реакции метанирования, хотя по литературным данным [13] на никелевом катализаторе в исследованном интервале температур эта реакция может иметь место.

Измеренное содержание ацетальдегида в газовой фазе невелико и непрерывно снижается. Для промежуточных продуктов характерным является наличие максимума на температурной кривой. В нашем случае ацетальдегид быстро распадается на метан и оксид углерода, возможно максимум находится при более низких температурах. При более высоких температурах процесса (более 425°C) наблюдается падение концентрации CO, которое может быть объяснено диспропорционированием CO на углерод и диоксид углерода. Осаждение элементарного углерода наблюдалось на-

ми визуально по почернению пластинок катализатора.

На рис. 5 приведена зависимость константы скорости реакции дегидрогенизации этанола от температуры. Кажущаяся энергия активации этого процесса равна 44 кДж/моль, что много меньше энергии активации низкотемпературного водно-парового реформинга этанола (149 кДж/моль) [5].

Анализ экспериментальных данных этой работы указывает на последовательность каталитического пиролиза этанола:

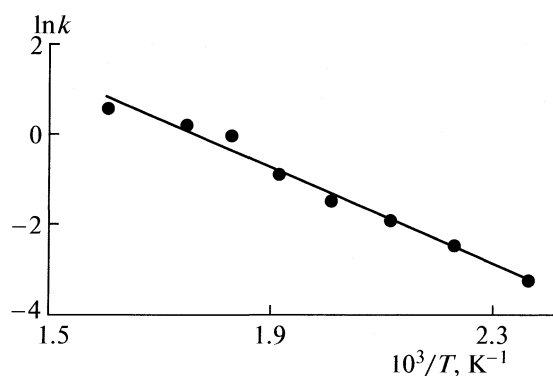
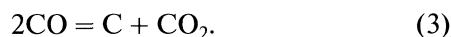


Рис. 5. Энергия активации процесса пиролиза этанола. Поток этанола 1.5 г/ч. Загрузка катализатора 0.08 г.

Таким образом, испытание никелевого катализатора, ранее разработанного для пиролиза паров этанола, показало его высокую активность для реформинга спирта при относительно низких температурах. Сравнение эффективности по водороду исследуемого процесса с процессом водно-паровой конверсии показывает, что в обоих случаях для получения 1 моля водорода требуется примерно одинаковый объем жидкого реагента.

Вместе с тем, низкотемпературный реформинг сопровождается выделением большого количества оксида углерода и метана. Использование полученного водорода в топливном элементе может потребовать достаточно сложной процедуры очистки реформата, особенно от оксида углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peppley B.A., Amphlett J.C., Kearns L.M., Mann R.F.* // *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 179. № 1–2. P. 21.
2. *Peppley B.A., Amphlett J.C., Kearns L.M., Mann R.F.* // *Ibid* 1999. V. 179. № 1–2. P. 31.
3. *Pattekar A.V., Kothare M.V.* // *IEEE J. of Microelectromechanical Systems*. 2004. V. 13. № 1. P. 7.
4. *Kawamura Y., Ogura N., Yamamoto T., Igarashi A.* // *Chemical Engineering Science*. 2006. V. 61. P. 1092.
5. *Morgenstern D.A., Fornango J.P.* // *Energy & Fuels*. 2005. V. 19. P.1708.
6. *Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S.* // *Energy & Fuel*. 2005. V. 19. P. 2098.
7. *Garcia E., Laborde M.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1991. V. 16. № 5. P. 307.
8. *Aboudheir A., Akande A., Idem R., Dalai A.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. № 6. P.752.
9. *Jordi L., Narcis H., Joaquim S., Pilar R.* // *J. Catal.* 2002. V. 209. P. 306.
10. *Galvita V.V., Semín G.L., Belyaev V.D. et al.* // *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 220. № 1–2. P. 123.
11. *Kugai J., Velu S., Song C.* // *Catalysis Letters*. 2005. V. 101. № 3–4. P. 255.
12. *Редькин А.Н., Купин В.А., Маляревич Л.В.* // Неорг. материалы. 2006. Т. 42. № 3. С. 284–287.
13. *Минюкова Т.П., Итенберг И.Ш., Демешкина М.П. и др.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13. С. 793.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.515:547.21.024

РАСПАД ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАК ДВУХЦЕНТРОВАЯ СИНХРОННАЯ РЕАКЦИЯ

© 2009 г. Т. С. Покидова, А. Ф. Шестаков

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

E-mail: det@icp.ac.ru

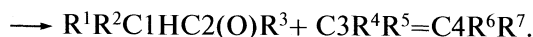
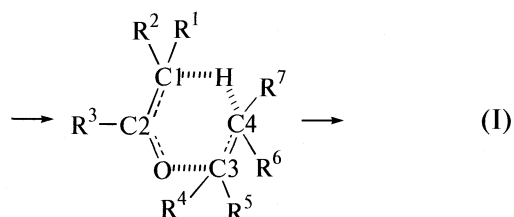
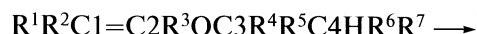
Поступила в редакцию 21.07.2008 г.

Экспериментальные данные по молекулярному распаду виниловых эфиров различного строения на алкен и соответствующий альдегид или кетон в газовой фазе проанализированы с использованием метода пересекающихся парабол. Для 17 реакций вычислены энтальпии и кинетические параметры, характеризующие такой распад. Показано, что распад эфиров представляет собой двухцентровую концертную реакцию, которая характеризуется очень высоким классическим потенциальным барьером термонеutralной реакции (180–190 кДж/моль). В рамках метода пересекающихся парабол вычислены кинетические параметры (энергия активации и константа скорости) обратных реакций образования виниловых эфиров при присоединении альдегидов или кетонов к алкенам. Обсуждены факторы, влияющие на энергию активации реакций распада и образования эфиров. Проведен квантово-химический расчет ряда реакций распада виниловых эфиров. Проведено сравнение реакций образования эфиров с реакциями образования непредельных спиртов как конкурирующих реакций, которые возможны при взаимодействии карбонильных соединений с алкенами.

Распад органических соединений при высоких температурах протекает либо цепным путем с участием свободных радикалов, либо через распад одной молекулы на две или несколько молекул [1, 2]. В [3–6] проанализированы реакции распада различных радикалов, а также молекулярный распад спиртов [7], ненасыщенных кислот [8] и сложных эфиров [9], используя метод пересекающихся парабол (МПП) [10–12], и определены факторы, которые влияют на энергию активации такого распада. На примере распада сложных эфиров предложен механизм молекулярного распада: двухцентровая синхронная реакция [12]. Настоящая работа посвящена анализу экспериментальных данных по распаду виниловых эфиров различного строения на алкен и карбонильное соединение: альдегид или кетон. Этот распад протекает мономолекулярно, не сопровождается образованием свободных радикалов и не ускоряется стенкой реакционного сосуда [2]. Анализ экспериментальных данных по распаду эфиров выполнен в рамках МПП. Полученные параметры, описывающие энергию активации этих реакций как функцию их энтальпии, были использованы для расчета энергий активации и констант скорости реакций распада эфиров различного строения и обратных бимолекулярных реакций присоединения алкенов к альдегидам и кетонам с образованием виниловых эфиров и сравнения с конкурентными реакциями образования непредельных спиртов.

МЕТОД РАСЧЕТА

Распад виниловых эфиров в газовой фазе при температурах $T \geq 500$ К, протекает мономолекулярно путем согласованной перегруппировки связей через шестичленное переходное состояние [2]:



В результате такого распада в переходном состоянии происходят следующие изменения: рвутся связи C4–H и C3–O, образуется связь C1–H, π -C1–C2-связь перемещается и образуется двойная связь C2=O, а также образуется двойная связь C3=C4. В рамках МПП, как показано в [13], переходное состояние можно рассматривать как пересечение потенциальной энергии валентного колебания любой пары изменяющихся связей. Мы рассматривали данную реакцию распада как результат пересечения потенциальных параболических кривых двух связей: разрывающейся C4–H-связи эфира и образующейся C1–H-связи карбонильного соединения. Как следует из приведенных далее результатов проведенных квантово-химических расчетов переходное состояние реакции распада

виниловых эфиров действительно сопряжено в основном с переносом атома Н.

Реакция молекулярного распада эфиров характеризуется в рамках МПП следующими параметрами [8,10].

1. Классической энтальпией (ΔH_e), которая связана с энтальпией реакции (ΔH) соотношением: $\Delta H_e = \Delta H + \Delta \Delta H_e$, в случае распада виниловых эфиров $\Delta \Delta H_e = 0.5hN_A(v_{C-H} - v_{C-H}) = 0$, так как частоты валентных колебаний рвущейся и образующейся связей одинаковы, следовательно $\Delta H_e = \Delta H$; h и N_A — постоянная Планка и число Авогадро соответственно.

2. Классическим потенциальным барьером реакции E_e , который, кроме энергии активации, включает энергию нулевого колебания рвущейся связи, среднюю кинетическую энергию движения частицы и связан с экспериментально определяемой энергией активации E соотношением: $E_e = E + \Delta E_e$, $\Delta E_e = 0.5hN_A v_{C-H} - 0.5RT$, где R — газовая постоянная, T — температура в К.

3. Расстоянием r_e , которое представляет собой удлинение двух реагирующих связей в переходном состоянии.

4. Параметром b ($2b^2$ — силовая постоянная рвущейся связи), параметром b_f ($2b_f^2$ — силовая постоянная образующейся связи), и коэффициентом $\alpha = b/b_f$. Для распада виниловых эфиров $b = b_f$ и коэффициент $\alpha = 1$.

5. Энергией активации E , которую определяли по уравнению Аррениуса: $E = RT(\ln A/k)$, где A — эмпирический предэкспоненциальный множитель, постоянный для реакций одного класса, k — эмпирическая константа скорости реакции, n — число эквивалентноспособных С—Н-связей, участвующих в перестройке.

Перечисленные выше параметры связаны следующим соотношением [10, 11]:

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

Параметр br_e характеризует классический потенциальный барьер термонеutralной реакции E_{e0} для класса реакций с $r_e = \text{const}$ и $b = \text{const}$ [11]:

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

в случае распада эфиров имеем $E_{e0} = (br_e)^2 / 4$.

При $\alpha = 1$ и если параметры br_e известны, то для каждой индивидуальной реакции этого класса можно вычислить энергию активации по формуле [12]:

$$E_e = (br_e/2 + \Delta H_e/2br_e)^2. \quad (3)$$

Это уравнение справедливо, если для рассматриваемой реакции соблюдается условие: $\Delta H_{e \min} < \Delta H_e < \Delta H_{e \max}$. Значения $\Delta H_{e \max}$ и $\Delta H_{e \min}$ для реакций распада эфиров вычисляются по формулам [12]:

$$\Delta H_{e \max} = (br_e)^2 - 2br_e(0.5hN_A v_{C-H})^{1/2}, \quad (4)$$

$$\Delta H_{e \min} = -(br_e)^2 + 2br_e(0.5hN_A v_{C-H})^{1/2}. \quad (5)$$

Распад эфира представляет собой реакцию с согласованным разрывом одних и образованием других связей. В таких реакциях предэкспоненциальный множитель A в аррениусовском выражении константы скорости реакции зависит от энергии активации распада и числа одновременно разрывающихся связей (m). Согласно осциляционной модели согласованного распада, эта зависимость описывается формулой [14]:

$$A = A_0(m/2^{(m-1)})(mRT/\pi E)^{(m-1)/2}. \quad (6)$$

В рассматриваемых реакциях рвутся две связи (С—Н и С—О) и возникает новая π —С—О-связь, т.е. участвуют три связи. Уравнение для константы скорости распада винилового эфира (согласованный распад с участием трех связей, $m = 3$) приобретает следующий вид:

$$k = nA_0(9RT/4\pi E)\exp(-E/RT). \quad (7)$$

Последовательность расчета кинетических параметров для реакций распада виниловых эфиров различного строения была следующей. Энтальпия реакции распада эфиров (ΔH) находилась как разность между стандартными энтальпиями образования продуктов реакции и исходного эфира соответственно. Данные об энтальпии взяты из [15], для некоторых соединений значения энтальпий $\Delta_f H^\circ$ были вычислены с использованием энтальпийных инкрементов [15, 16]. Поскольку реакции распада изучались при температуре $T = 600$ К, то вводилась поправка на температурное изменение энтальпии реакции, которая для распада винилэтилового эфира составила -2.1 кДж/моль [16].

$$\begin{aligned} \Delta H = & \Delta_f H^\circ (R^1 R^2 C1HC2(O)R^3 + \\ & + C3R^4 R^5 = C4R^6 R^7) - \\ & - \Delta_f H^\circ (R^1 R^2 C1 = C2 R^3 OC3 R^4 R^5 C4 HR^6 R^7). \end{aligned} \quad (8)$$

Экспериментальную энергию активации E распада эфиров вычисляли по формуле Аррениуса, используя предэкспоненциальный множитель распада эфиров в газовой фазе: $A = 2.29 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ (получен как усредненное значение из экспериментальных значений A в расчете на одну реагирующую связь), и величин констант скорости k , найденных в эксперименте [17–24]. Далее по формуле (1) рассчитывали параметр br_e для реакций распада эфиров. При этом использовали следующие вычисленные по спектральным данным значения параметров: $\alpha = 1$; $b = 37.47 \times 10^{-10} (\text{кДж/моль})^{1/2} \text{ м}^{-1}$ и $0.5hN_A v = 17.4 \text{ кДж/моль}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распад виниловых эфиров. Результаты расчета E , ΔH и br_e для распада виниловых эфиров в газовой фазе приведены в табл. 1. При этом рассмотрены реакции: 1. $\text{CH}_2=\text{CHOEt} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 +$

Таблица 1. Кинетические ($k_{\text{эксп}}$; E ; br_e , кДж/моль^{1/2}) и термодинамические (ΔH) параметры реакций распада виниловых эфиров ($\alpha = 1$, $\Delta E_e = 14.9$ кДж/моль, $A = 7.76 \times 10^{11}$ с⁻¹, n — число эквивалентных связей)

Реакция	T	n	$k_{\text{эксп}}$ (600 К)	E	ΔH	br_{e}	Литература
	К		с^{-1}	кДж/моль			
1	812–840	3	3.02×10^{-5}	187.9	25.0	27.57	[17]
2	653–708	2	4.29×10^{-5}	184.1	13.9	27.71	[18]
3	595–681	2	6.57×10^{-5}	182.0	14.6	27.53	[19]
3	590–650	2	5.20×10^{-5}	183.1	14.6	27.61	[20]
4	544–635	3	2.74×10^{-4}	183.0	9.3	27.36	[21]
$br_{\text{e}} = 27.56 \pm 0.13$ (кДж/моль) ^{1/2}							
5	617–677	6	4.35×10^{-4}	178.0	27.9	26.72	[19]
5	584–648	6	4.20×10^{-4}	178.2	27.9	26.75	[22]
5	720–795	6	5.21×10^{-4}	177.1	27.9	26.66	[23]
6	595–681	9	7.80×10^{-3}	165.6	–0.7	26.90	[19]
6	695–925	9	1.15×10^{-2}	163.7	–0.7	26.75	[24]
$br_{\text{e}} = 26.76 \pm 0.10$ (кДж/моль) ^{1/2}							

+ MeC(O)H, 2. $\text{CH}_2=\text{CHOPr} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H}$, 3. $\text{CH}_2=\text{CHOBu} \rightarrow \text{EtCH}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H}$, 4. $\text{CH}_2=\text{CMeOEt} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Me}_2\text{C(O)}$, 5. $\text{CH}_2=\text{CHOCHMe}_2 \rightarrow \text{MeCH}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H}$, 6. $\text{CH}_2=\text{CHOCMe}_3 \rightarrow \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H}$.

Как видно из табл. 1, распад эфиров на карбонильное соединение и алкен является процессом эндотермичным ($\Delta H > 0$, диапазон изменения ΔH от 9.3 до 27.9 кДж/моль, кроме распада эфира $\text{CH}_2=\text{CHOCMe}_3$, для которого $\Delta H = -0.7$ кДж/моль) и протекает с очень высокой энергией активации, которая варьирует в диапазоне от 164 до 188 кДж/моль; при этом константы скорости распада изменяются от 1.15×10^{-2} до 3.02×10^{-5} с⁻¹ ($T = 600$ К). При сравнении значений параметра br_e (см. табл. 1) видно, что реакции распада виниловых эфиров можно разделить на 2 класса, каждый из которых включает реакции распада структурно-подобных эфиров с $br_e = \text{const}$. Каждый класс соединений характеризуется определенным значением энергии классического потенциального барьера термонеutralной реакции E_{e0} . Класс I. $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}2\text{R}^3\text{OC}3\text{R}^4\text{R}^5\text{C}4\text{HR}^6\text{R}^7$, где $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^6, \text{R}^7 = \text{H}$ или алкил; $\text{R}^4, \text{R}^5 = \text{H}$. Класс II. $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}2\text{R}^3\text{OC}3\text{R}^4\text{R}^5\text{C}4\text{HR}^6\text{R}^7$, где $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7 = \text{H}$ или алкил (см. табл. 2).

Из табл. 2 видно, что даже в термонеutralных условиях ($\Delta H_e = 0$) реакция распада эфиров протекает с очень высоким классическим потенциальным барьером. Его изменение, очевидно, связано с наличием заместителей у атомов углерода в шестичленном переходном состоянии и их совместным влиянием.

Сопоставление с опытом. Вычисленные по экспериментальным данным значения параметров

br_e для распада двух классов виниловых эфиров были использованы нами для расчета энергий активации E (3) и констант скорости k (7) для ряда индивидуальных реакций, принадлежащих к данным классам. Предэкспоненциальный множитель A_0 был рассчитан по (6), при этом использовались значения: $E = 175.8$ кДж/моль (среднее значение энергии активации для реакций распада эфиров) и $A = 2.29 \times 10^{11}$ с⁻¹. Для A_0 в рамках уравнения (6) было получено значение $A_0 = 1.12 \times 10^{13}$ с⁻¹. Наряду с описанными в литературе реакциями рассчитывались кинетические параметры и для неизученных ранее реакций распада виниловых эфиров: 7. $\text{MeCH}=\text{CHOEt} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{EtC(O)H}$, 8. $\text{MeCH}=\text{CMeOEt} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{EtMeC(O)}$, 9. $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHOEt} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Me}_2\text{CHC(O)H}$, 10. $\text{Me}_2\text{C}=\text{CMeOEt} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Me}_2\text{CHC(O)Me}$, 11. $\text{MeCH}=\text{CHOCHMe}_2 \rightarrow \text{MeCH}=\text{CH}_2 + \text{EtC(O)H}$, 12. $\text{MeCH}=\text{CHOCHMeEt} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHMe} + \text{EtC(O)H}$, 13. $\text{MeCH}=\text{CHOCHMeEt} \rightarrow \text{EtCH}=\text{CH}_2 + \text{EtC(O)H}$, 14. $\text{MeCH}=\text{CHOCMe}_2\text{Et} \rightarrow \text{Me}_2\text{C}=\text{CHMe} + \text{EtC(O)H}$, 15. $\text{MeCH}=\text{CHOCMe}_2\text{Et} \rightarrow \text{MeEtC}=\text{CH}_2 + \text{EtC(O)H}$, 16. $\text{MeCH}=\text{CHOCMe}_2\text{CHMe}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2 + \text{EtC(O)H}$, 17. $\text{MeCH}=\text{CHOCMe}_2\text{CHMe}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{CHCMe}=\text{CH}_2 + \text{EtC(O)H}$.

Таблица 2. Кинетические (br_e , E_{e0} , r_e) параметры реакций распада двух классов виниловых эфиров

Эфиры	br_e , (кДж/моль) ^{1/2}	E_{e0} , кДж/моль	$r_e \times 10^{-10}$, м
I	27.56 ± 0.13	189.9 ± 1.8	0.735
II	26.76 ± 0.10	179.0 ± 1.4	0.714

Таблица 3. Термодинамические (ΔH) и кинетические параметры (k , E , $|\Delta E|$) реакций распада виниловых эфиров, рассчитанные по методу МПП ($\alpha = 1$, $\Delta E_e = 14.9$ кДж/моль, $A_0 = 1.12 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$)

Реакция	ΔH	E	$ \Delta E $	k (600 K)
	кДж/моль			с ⁻¹
$br_e = 27.56$ (кДж/моль) ^{1/2}				
1	25.0	187.7	0.2	2.92×10^{-5}
2	13.9	182.0	2.1	6.28×10^{-5}
3	14.6	182.4	0.4	5.79×10^{-5}
4	9.3	179.7	2.8	1.51×10^{-4}
7	36.9	182.3	—	8.86×10^{-5}
8	18.1	184.1	—	6.11×10^{-5}
9	43.3	197.3	—	4.05×10^{-6}
10	30.9	190.7	—	1.57×10^{-5}
$br_e = 26.76$ (кДж/моль) ^{1/2}				
5	27.9	178.3	0.1	4.04×10^{-4}
6	-0.7	163.8	0.1	1.21×10^{-2}
11	42.3	185.9	—	8.29×10^{-5}
12	33.8	181.4	—	7.11×10^{-5}
13	43.1	186.3	—	3.89×10^{-5}
14	14.8	171.6	—	5.36×10^{-4}
15	21.3	174.9	—	8.14×10^{-4}
16	14.3	171.3	—	2.85×10^{-4}
17	20.6	174.6	—	8.66×10^{-4}

Результаты расчета E и константы скорости k приведены в табл. 3.

Сопоставление с опытом показало, что среднее значение $\Delta E = |E_{\text{расчет}} - E_{\text{опыт}}| = 0.1 - 2.8$ кДж/моль (см. табл. 3), т.е. имеет место достаточно хорошее согласие расчета с опытом.

Факторы, влияющие на активационный барьер распада сложных эфиров

Распад виниловых эфиров как согласованная двухцентровая реакция. Ранее был проанализирован в рамках МПП распад сложных эфиров и показано, что высокий классический потенциальный барьер термонеutralной реакции молекулярного распада сложных эфиров (более 190 кДж/моль) обусловлен тем, что в переходном состоянии синхронно реализуются *два реакционных центра*, что требует значительной концентрации энергии на них [9]. Молекулярный распад виниловых эфиров, как показано выше, также характеризуется высоким значением потенциального барьера термонеutralной реакции (180 и 190 кДж/моль). При распаде винилового эфира в переходном состоянии реакции также реализуются *два реакционных центра*: один $\text{C} \dots \text{H} \dots \text{C}$, где атом Н

отрывается от атома С4 и присоединяется к атому С1, и другой $\text{C} \dots \text{O}$, где разрывается $\text{C2}-\text{O}$ -связь. Ясно, что суммарный барьер энергии активации двух центров приблизительно равен сумме энергий отрыва Н и разрыва $\text{C}-\text{O}$ связи: $E_{e0} \approx E_{e0}(\text{отрыв Н}) + E_{e0}(\text{разрыв } \text{C}-\text{O}-\text{связи}) + \Delta E_{e0}$. Реакции отрыва Н от $\text{C}-\text{H}$ -связи алкильными радикалами протекают с $E_{e0} = 74.8$ кДж/моль [25]. Барьер $E_{e0}(\text{разрыв } \text{C}-\text{O} \text{ связи}) = E_{e0}(\text{присоединение } \text{RO}^\bullet + \text{C} = \text{C}) = 88$ кДж/моль [25]. В сумме $E_{e0}(\text{отрыв Н}) + E_{e0}(\text{разрыв } \text{C}-\text{O}-\text{связи}) = 162.8$ кДж/моль. Дополнительный вклад иных факторов $\Delta E_{e0} = 29.2$ кДж/моль.

Влияние заместителей. Переходное состояние распада винилового эфира подобно двум реагирующим бирадикалам (см. табл. 1): диалкильного ($\text{C3}^\bullet\text{R}^4\text{R}^5-\text{C4}^\bullet\text{R}^6\text{R}^7$) и алкилалкоксильного ($\text{R}^1\text{R}^2\text{C1}^\bullet-\text{C2R}^3\text{O}^\bullet$). Поэтому стабилизация радикального состояния должна снижать E_{e0} . Алкильные заместители у атома углерода С3 оказывают стабилизирующее действие на бирадикальное переходное состояние, в результате — барьер E_{e0} снижается на 10 кДж/моль.

Квантово-химический расчет. Для теоретического исследования были выбраны следующие реакции распада виниловых эфиров



Геометрия стационарных точек на поверхности потенциальной энергии системы находилась в результате оптимизации гибридным методом функционала плотности B3LYP с использованием 6-31G* базиса. Полученные геометрические параметры использовались для расчета энергии системы методами B3LYP или CCSD(T) с использованием 6-311++G** базиса и учетом энергии нулевых колебаний в гармоническом приближении на уровне B3LYP/6-31G*. В качестве альтернативного подхода использовался метод связанных кластеров CCD для оптимизации геометрии с последующим вычислением энергии системы более точным методом связанных кластеров CCSD(T), в обоих случаях использовался базис 6-311++G**. В этом случае энергия нулевых колебаний учитывалась на уровне CCD/6-311++G**. Для всех расчетов использовалась программа GAUSSIAN 98 [26]. Стандартная энтальпия реакции и энергия активации с учетом тепловых поправок находились из статистических сумм в модели гармонический осциллятор — жесткий ротатор. Геометрия переходного состояния и профили поверхности потенциальной энергии для различных подходов не сильно отличались между собой. Для реагентов и продуктов различия в длинах связи не превышали нескольких долей пм. Для переходных состояний наибольшие различия наблюдались для удлиненного $\text{C}-\text{O}$ -расстояния — в CCD подходе оно было сокращено на 6 пм по сравнению с B3LYP

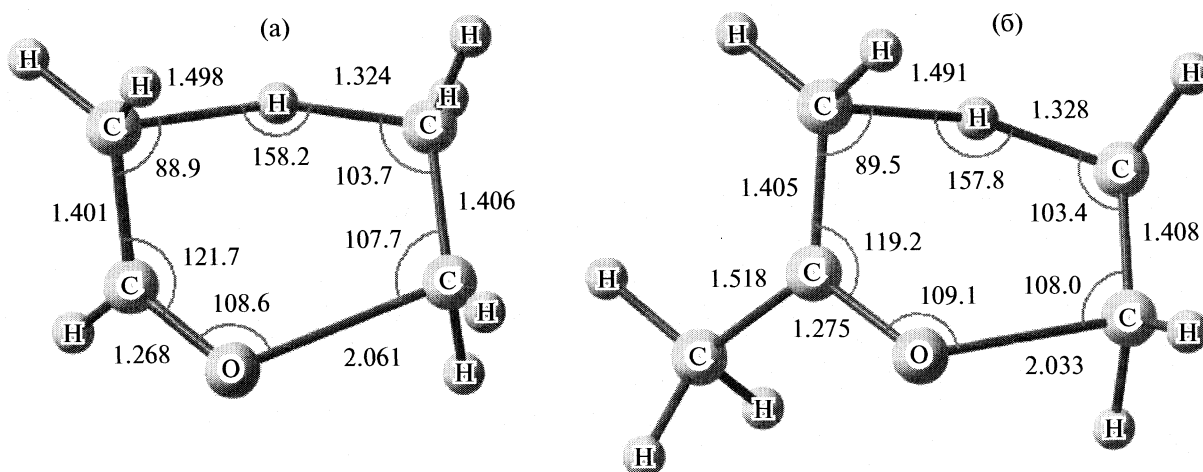


Рис. 1. Структура переходных состояний реакций распада спиртов $\text{CH}_2=\text{CROEt}$, $\text{R} = \text{H}$ (а) и $\text{R} = \text{Me}$ (б), полученная методом B3LYP/6-31G*. Расстояния приведены в Å, углы – в градусах; мнимые частоты в переходном состоянии: 1145 (а) и 1173 cm^{-1} (б).

подходом. На малое различие геометрии в этих подходах системы для различных точек поверхности потенциальной энергии также указывает малое различие энергетических разностей при использовании одинакового подхода для расчета энергии CCSD(T)/6-311++G**. То есть гораздо более экономичный метод исследования CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* дает различия в энтальпиях и энергиях активации реакции распада виниловых эфиров не более 3 кДж/моль по сравнению с гораздо более трудоемким подходом CCSD(T)/6-311++G**//CCD/6-311++G** (см. табл. 4).

Все рассмотренные реакции эндотермичные и переходные состояния для них имеют поздний характер по отношению к разрыву C–O-связи. В то же время H..C..H фрагмент циклического переходного состояния почти симметричен (см. рис.1). Колебание с мнимой частотой имеет небольшую эффективную массу, 1.46 для обеих реакций. Это указывает, что прохождение через потенциальный барьер связано, в основном, с движением атома водорода от метильной к мети-

леновой группе. Разрыв C–O-связи происходит на предварительном этапе в области подъема потенциальной кривой. Поэтому использование пересечения парабол, связанных со связями C–O, для установления корреляционных соотношений является менее предпочтительным. Это наглядно видно из расчета координаты реакции распада винилэтилового эфира, см. рис. 2: в области переходного состояния реализуется плато на кривых изменения C–O расстояний.

Геометрия переходных состояний для распада винил-этилового эфира и его метильного производного очень схожа. Можно отметить что сумма соответствующих C–H- и C–O-расстояний в переходном состоянии почти постоянна для двух систем. Небольшие различия можно интерпретировать таким образом, что во втором случае переходное состояние является чуть более ранним, как следует ожидать для менее эндотермической реакции. Данные квантово-химического расчета и МПП вполне удовлетворительно согласуются

Таблица 4. Энтальпия (ΔH) и энергия активации (E) реакций распада виниловых эфиров, рассчитанные квантово-химическими методами и МПП

$\Delta H, E$, кДж/моль	МПП	CCSD(T)/6- 311++G**//CCD/6- 311++G**	CCSD(T)/6- 311++G**//B3LYP/6- 31G*	B3LYP/6- 311++G**//B3LYP/6- 31G*
$\text{CH}_2 = \text{CHOEt} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{MeC(O)H}$				
ΔH	25.0	15.8	16.5	8.6
E	187.9	195.1	192.6	174.1
$\text{CH}_2 = \text{CMeOEt} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Me}_2\text{C(O)}$				
ΔH	9.3	11.1	13.1	1.5
E	183.0	189.8	190.5	173.5

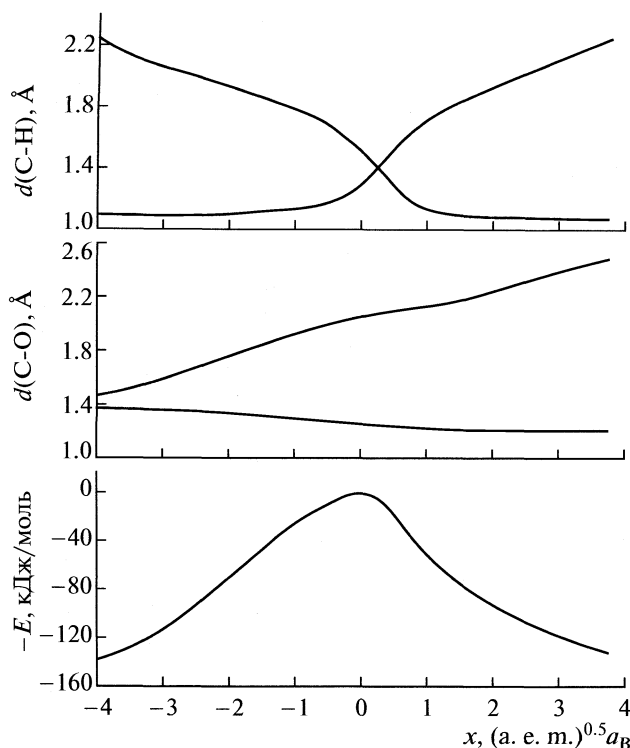
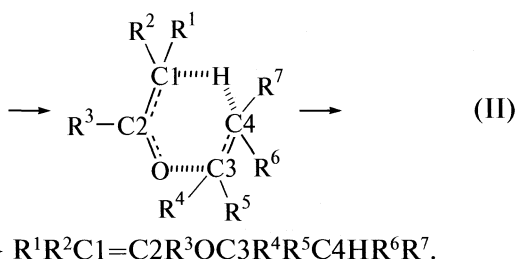
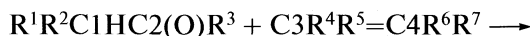


Рис. 2. Изменение энергии (E), а также О–С- и С–Н-расстояний вдоль координаты реакции (x) распада $\text{CH}_2=\text{CHOEt}$, рассчитанные методом B3LYP/6-31G*.

друг с другом — абсолютные различия в ΔH , E не превышают 15 кДж/моль (см. табл. 4).

При этом хорошо воспроизводится качественное различие: большая эндотермичность распада и большая энергия распада $\text{CH}_2=\text{CHOEt}$ по сравнению с $\text{CH}_2=\text{CMeOEt}$.

Реакция присоединения альдегидов (или кетонов) к алкенам. Реакциями, обратными по отношению к реакциям распада виниловых эфиров (*a*) являются реакции присоединения альдегидов или кетонов к алкенам в результате которых образуются эфиры (*b*), при этом реализуется такое же шестичленное переходное состояние, как и при распаде виниловых эфиров



Литературные данные по кинетике таких реакций отсутствуют. Мы использовали кинетические параметры, полученные для реакций распада эфиров (I) методом МПП (см. табл. 3), для расчета ки-

нетических параметров ряда реакций образования эфиров путем присоединения карбонильного соединения к алкену (II). Реакции распада виниловых эфиров являются эндотермичными (см. ранее), следовательно, обратные реакции их образования будут экзотермичными, так что $\Delta H_b = -\Delta H_a$, а $E_b = E_a - \Delta H_a$. Для расчета стандартного предэкспоненциального множителя реакции присоединения кислоты к алкену A_b мы использовали уравнение константы равновесия [27], откуда получили: $A_{0b} = A_{0a}/\exp(\Delta S_a/RT)$ ($K = k_1/k_2$, в нашем случае имеет размерность моль/л. Используя уравнение Аррениуса для константы скорости, в результате вычислений получаем $K = (A_{0a}/A_{0b})\exp(-\Delta H_a/RT)$. С другой стороны из уравнения Гибса: $-RT\ln K = \Delta H - T\Delta S$, имеем $K = \exp(\Delta S_a/RT)\exp(-\Delta H_a/RT)$, где K безразмерная величина, так как найдена для стандартного состояния с равными единице моль/л концентрациями. Отсюда далее следует, что $A_{0b} = A_{0a}/\exp(\Delta S_a/RT)$ (л/моль с)).

Значение $\Delta S = 128.5$ Дж/(моль К) рассчитано для реакции $\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ по уравнению: $\Delta S(\text{реакция}) = S^\circ(\text{продукты реакции}) - S^\circ(\text{эфир})$ [16]. Полученное значение $A_{0b} = 2.1 \times 10^6$ л моль⁻¹ с⁻¹ мы использовали для расчета констант скорости реакций образования эфиров k (см. уравнение (7)). Результаты расчета энтальпий (ΔH), энергий активации (E) и констант скорости реакции (k , 600 К) приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, присоединение кислот к алкенам должно проходить с высокой энергией активации (диапазон изменения $E_b = 145.4$ – 186.3 кДж/моль), причем меньшая энергия активации соответствует реакциям, в которых карбонильный кислород атакует необремененный заместителями атом углерода алкена. Константы скорости реакции изменяются в пределах от 2.43×10^{-12} до 1.13×10^{-3} л/(моль с) соответственно. Найденные выше по МПП значения энергии E_{e0} для распада эфиров (см. табл. 2) характеризуют также и соответствующие обратные реакции образования эфиров в термонеutralных условиях (см. табл. 5).

Известно, что виниловые эфиры являются межклассовыми изомерами непредельных спиртов. Спирты также получают в результате присоединения альдегидов или кетонов к алкенам по реакции:

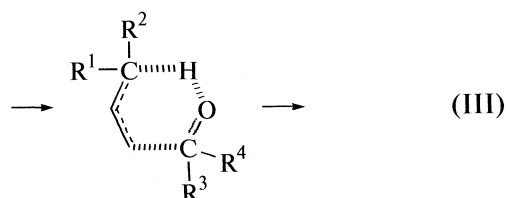


Таблица 5. Термодинамические (ΔH) и кинетические параметры (k , E) реакций присоединения алкенов к альдегидам и кетонам с образованием виниловых эфиров, рассчитанные по методу МПП ($\alpha = 1$, $\Delta E_c = 14.9$ кДж/моль, $A_0 = 2.1 \times 10^6$ л/моль с)

Реакция	$-\Delta H$	E	k (600 К)
	кДж/моль		л/(моль с)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHOEt}$	25.0	162.7	3.15×10^{-10}
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{EtC(O)H} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHOEt}$	36.9	145.4	1.13×10^{-8}
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Me}_2\text{CHC(O)H} \rightarrow \text{Me}_2\text{C}=\text{CHOEt}$	43.3	154.0	1.87×10^{-9}
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Me}_2\text{C(O)} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CMeOEt}$	9.3	170.4	6.43×10^{-11}
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{EtMeC(O)} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CMeOEt}$	18.1	166.0	1.59×10^{-10}
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Me}_2\text{CHC(O)Me} \rightarrow \text{Me}_2\text{C}=\text{CMeOEt}$	30.9	159.8	5.74×10^{-10}
$\text{MeCH}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHOPr}$	13.9	168.1	1.03×10^{-10}
$\text{EtCH}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHOBu}$	14.6	167.8	1.10×10^{-10}
$\text{MeCH}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHOCHMe}_2$	27.9	178.3	1.26×10^{-11}
$\text{MeCH}=\text{CH}_2 + \text{EtC(O)H} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHOCHMe}_2$	42.3	185.9	2.63×10^{-12}
$\text{EtCH}=\text{CH}_2 + \text{EtC(O)H} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHOCHMeEt}$	43.1	186.3	2.43×10^{-12}
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHOCMe}_3$	-0.7	163.8	2.51×10^{-10}
$\text{MeEtC}=\text{CH}_2 + \text{EtC(O)H} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHOCMe}_2\text{Et}$	21.3	174.9	2.54×10^{-11}
$\text{MeCH}=\text{CHMe} + \text{EtC(O)H} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHOCHMeEt}$	33.8	181.4	6.67×10^{-12}
$\text{Me}_2\text{CHCMe}=\text{CH}_2 + \text{EtC(O)H} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHOCMe}_2\text{CHMe}_2$	20.6	174.6	2.71×10^{-11}
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHMe} + \text{EtC(O)H} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHOCMe}_2\text{Et}$	14.8	171.6	5.02×10^{-11}
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2 + \text{EtC(O)H} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHOCMe}_2\text{CHMe}_2$	14.3	171.3	5.34×10^{-11}

Таблица 6. Термодинамические (ΔH) и кинетические параметры (k , E) реакций образования виниловых эфиров и образования спиртов

Реакция	E_{c0}	$-\Delta H$	E_c	k (650 К)	Литература
	кДж/моль			л/(моль с)	
$\text{MeCH}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHOPr}$	190	13.9	168.1	1.4×10^{-9}	Наст. работа
$\text{MeCH}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CHMeOH}$	164	42.7	128.8	1.4×10^{-4}	[7]
$\text{EtCH}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHOBu}$	190	14.6	167.8	1.5×10^{-9}	Наст. работа
$\text{EtCH}=\text{CH}_2 + \text{MeC(O)H} \rightarrow \text{MeCH}=\text{CHCH}_2\text{CHMeOH}$	164	55.5	123.7	3.6×10^{-4}	[7]



В обоих случаях реализуется шестичленное ПС и реакция синхронно проходит по двум реакционным центрам [2, 7]. Однако, при образовании эфира атом водорода отрывается от β – углеродного атома карбонильного соединения и присоединяется к π -C—C-связи, и синхронно образовавшийся из карбонильного соединения —C—O•-радикал также присоединяется к π -C—C-связи. В случае образования непредельного спирта атом водорода отрывается от атома углерода алкена и присоединяется к π -C—O-связи и образовавшийся алкильный радикал синхронно присоединяется к π -C—O-связи.

При одинаковых условиях проведения эксперимента реакции образования виниловых эфиров и непредельных спиртов являются конкурентными. На вопрос, какая из них предпочтительнее можно ответить, сравнивая их кинетические параметры. Ранее, используя МПП, удалось рассчитать кинетические параметры реакции получения спиртов [7], было показано, что энергия активации этих реакций изменяется в диапазоне $E = 102.3\text{--}135$ кДж/моль, при этом константы скорости изменяются в пределах 1.9×10^{-2} до 5.4×10^{-5} л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ (при $T = 650$ К) соответственно. Параметры образования эфиров приведены выше и в табл. 5. В табл. 6 приведены кинетические параметры двух направлений реакций:

образования виниловых эфиров и образования спиртов.

Как видно из сравнения приведенных в табл. 6 параметров, при взаимодействии алкена и карбонильного соединения из двух конкурирующих реакций предпочтительнее будет проходить реакция образования непредельного спирта (энергия активации этих реакций по сравнению с реакциями образования виниловых эфиров ниже $\approx$ на 40 кДж моль⁻¹, величина классического потенциального барьера меньше на 26 кДж моль⁻¹, константа скорости выше на пять порядков.)

Таким образом, важной особенностью реакции распада виниловых эфиров является *синхронная концентрация энергии на двух реакционных центрах*. Это значительно увеличивает E_{c0} по сравнению с реакциями радикального отрыва и распада, протекающими с одним реакционным центром.

Алкильные заместители у атома С3 снижают классический потенциальный барьер E_{c0} , что связано со стабилизацией бирадикального переходного состояния. Вычисленные методом МПП кинетические параметры позволяют рассчитать энергии активации и константы скорости различных реакций распада виниловых эфиров и обратных реакций присоединения алкенов к альдегидам или кетонам. Значения энергий активации и энтальпий реакций распада виниловых эфиров, полученные в результате квантово-химического расчета и МПП хорошо согласуются друг с другом. Из сравнения рассчитанных МПП кинетических параметров показано, что при взаимодействии алкена и карбонильного соединения из двух конкурирующих реакций предпочтительнее будет проходить реакция образования непредельного спирта.

Авторы благодарят профессора Е.Т. Денисова за внимание к работе и помощь в обсуждении результатов.

Работа поддержана грантом в рамках программы № 1 "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов" ОХНМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 3. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Наука, 2004.
2. Comprehensive Chemical Kinetics. Decomposition and Isomerisation of Organic Compounds / Ed. by C.H. Bamford, C.F.H. Tipper. Amsterdam: Elsevier, 1972. V. 5. P. 443.
3. Покидова Т.С., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 2. С. 100.
4. Покидова Т.С., Денисов Е.Т. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 6. С. 33.
5. Покидова Т.С., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 2. С. 100.
6. Покидова Т.С., Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф. // Там же. 2008. Т. 48. № 3.
7. Покидова Т.С., Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф. // Там же. В печати.
8. Покидова Т.С., Денисов Е.Т. // Там же. В печати.
9. Покидова Т.С., Денисов Е.Т. // Там же. В печати.
10. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. Handbook of Free Radical Initiators. Hoboken, N.Y.: John Wiley and Sons Ltd., 2003. 879 p.
11. Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 953.
12. Denisov E.T. // General Aspects of the Chemistry of Radicals / Ed. by Z.B. Alfassi. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1999. P. 79.
13. Покидова Т.С., Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 805.
14. Александров И.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. С. 299.
15. NIST Standard Reference Database 19A. Positive Ion Energetics. Version 2.02. Gaithersburg, 1994.
16. Domalski E.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 2. P. 805.
17. Blades A.T., Murphy G.W. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1039.
18. Bamkole T.O. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1974. V. 2.
19. McEwen I., Taylor R. // Ibid. 1982. V. 2. P. 1179.
20. Bamkole T.O., Emovon E.U. // J. Chem. Soc. B. 1967. P. 523.
21. Bamkole T.O., Emovon E.U. // Ibid. 1968. P. 497.
22. Blades A.T. // Can. J. Chem. Kinet. 1979. V. 11. P. 715.
23. Rossi M., Golden D.M. // Int. J. Chem. Kinet. 1979. V. 11. P. 715.
24. Awan I.A., Flower M.C. // J. Chem. Soc. Pak. 1988. V. 10. P. 363.
25. Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 333.
26. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A., Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
27. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1988. С. 72.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА НА ОКСИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2009 г. И. С. Томский*, М. В. Вишнецкая*, Ю. Н. Руфов**

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

**Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

E-mail: mvvishnetskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 11.11.2008 г.

Показано, что окисление толуола на индивидуальных оксидах ванадия и молибдена протекает по независимым маршрутам: на V_2O_5 окисление реализуется преимущественно по бензольному кольцу, в то время как на MoO_3 — по боковой цепи. Установлено, что на смешанных оксидах $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ основной реакцией является не одноэлектронное окисление, а присоединение по двойной связи, причем предпочтительно в *мета*-положение.

При рассмотрении механизмов прямого окисления углеводородов молекулярным кислородом [1–5] ключевым является вопрос о природе активных частиц, принимающих участие в окислительных превращениях. Исследования в этом направлении проводились, главным образом, в условиях низкотемпературного гомогенного катализа, тогда как наиболее важные промышленные процессы проводятся при повышенных температурах и в присутствии гетерогенных катализаторов.

К настоящему времени экспериментальный и теоретический материал по селективному парофазному каталитическому окислению толуола, а также данные о способности катализаторов генерировать активные формы молекулярного кислорода, свидетельствует о наличии определенных связей между ними. В особенности это касается гетерогенных катализаторов на основе таких переходных металлов, как ванадий и молибден. Однако до настоящего времени систематические исследования природы активных частиц, которые принимают участие в парциальном окислении ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах, не проводились.

В настоящей работе мы попытались установить связь между способностью смешанных оксидов $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ генерировать активную форму молекулярного кислорода 1O_2 и их селективностью в окислении толуола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление толуола проводили на индивидуальных оксидах ванадия, молибдена и смешанных оксидах $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ (молярные соотношения 3:1; 3:2; 1:1; 2:3; 1:3), а также на механической смеси (1:3) индивидуальных оксидов ванадия и молибдена. Образцы V_2O_5 и MoO_3 готовили термическим разложением соответственно метаванадата и метамолибдата аммония при 400–500°C в течение 5 ч. Двойной оксид $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ готовили соосажде-

нием из насыщенного водного раствора метаванадата и метамолибдата аммония, взятых в необходимом соотношении с последующим термическим разложением аналогично индивидуальным оксидам. Все приготовленные образцы имели удельные поверхности $\sim 5\text{--}6\text{ м}^2/\text{г}$.

Рентгенограммы образцов получали на приборе ДРОН-3 (CuK_α -излучение).

Каталитические исследования проводили с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале температур 300–500°C при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 0.5–1 ч⁻¹. Образцы оксидов металлов (0.25–0.5 г) помещали в реактор в смеси с измельченным кварцем (1.5–3 г). Толуол в реактор подавался в смеси с воздухом при мольном отношении толуол:кислород, равном 1:10 и 1:6, общая скорость подачи паровоздушной смеси 90 мл/мин.

Жидкие продукты реакции анализировали на хроматографе “Cambridge GC-95”, снабженном ПИД, капиллярной колонкой (50 м) с фазой FFAP. Газообразные продукты анализировали на хроматографе “Кристаллюкс-4000М”, снабженном катарометром, набивной колонкой (5 м) с активированным углем. Анализ малеинового ангидрида и бензойной кислоты проводили растворением полученных продуктов в воде с последующим титрованием на титраторе АТП-02 0.1 М раствором NaOH.

Окисление толуола кислородом воздуха на исследуемых катализаторах протекало с образованием бензальдегида (БА), малеинового ангидрида (МА) и оксидов углерода (CO_x). Помимо этих продуктов было зарегистрировано образование небольших количеств (менее 1 мас. %) гидрохинона, антрахинона и др. Для установления вклада гидрохинона как основного промежуточного продукта, образующего малеиновый ангидрид, были приготовлены и исследованы реакционные смеси с содержанием гидрохинона 2–10 мас. %.

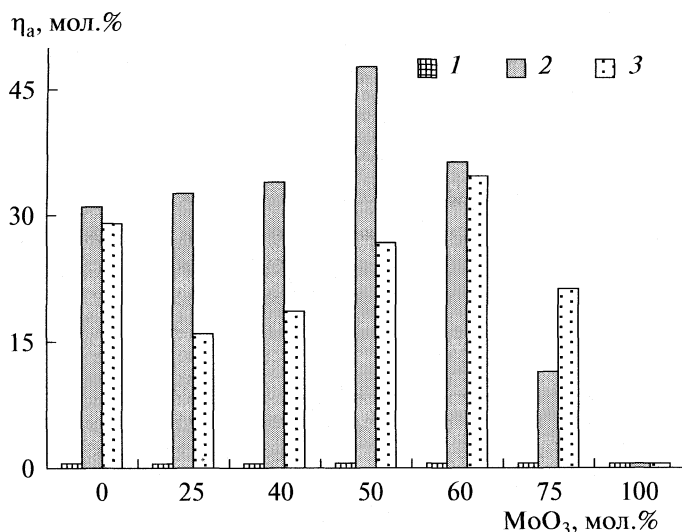


Рис. 1. Зависимость выхода малеинового ангидрида (η_a) от состава $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ при разных температурах реакции: 1 – 300, 2 – 400, 3 – 500°C.

По данным материального баланса по углероду потери не превышали 2 мас. %.

Количества 1O_2 определяли [6] струевым методом при остаточном давлении воздуха ~1 кПа и линейной скорости потока 260 см/с. Навеску катализатора помещали в кварцевый реактор, обладающий малой тепловой инерцией. На выходе из реактора воздух охлаждался до комнатной температуры и поступал в ячейку, где активный кислород селективно реагировал с хемилюминесцентным красителем. Интенсивность хемилюминесценции регистрировали фотоумножителем ФЭУ-79.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 приведены зависимости выходов МА и БА от состава $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ при различных

температурах. Как видно из этих данных, для оксида ванадия выход малеинового ангидрида (рис. 1) растет с повышением температуры, достигая максимального значения при 400°C, а далее снижается. Выход бензальдегида для V_2O_5 (рис. 2) максимален при 300°C, а при 500°C равен нулю. На оксиде молибдена с повышением температуры выход бензальдегида растет (рис. 2). Малеиновый ангидрид на этом катализаторе не образовывался (рис. 1).

Таким образом, окисление толуола на индивидуальных оксидах протекает по различным маршрутам: на V_2O_5 окисление реализуется преимущественно по бензольному кольцу, в то время как на MoO_3 – по боковой цепи.

Включение оксида ванадия в MoO_3 во всех случаях увеличивает конверсию толуола, причем образцы с содержанием оксида ванадия ≥ 50 мол. % по величине конверсии фактически не отличаются от чистого V_2O_5 . Как видно из рис. 2, включение уже 25 мол. % оксида ванадия значительно увеличивает выход бензальдегида при низких температурах. Зависимость выхода БА от содержания MoO_3 в смешанных оксидах носит экстремальный характер: максимальный выход наблюдается при 300 и 400°C для образца, содержащего 50 мол. % MoO_3 , и при 500°C для образца с 100 мол. % MoO_3 .

Данные РФА образцов $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ показали образования многофазовых систем. Так, для образца с содержанием 25 мол. % V_2O_5 выявлены три фазы, из которых основной являлась фаза MoO_3 . После повышения содержания V_2O_5 до 40 мол. % наблюдали четыре фазы, и основной являлась фаза V_2MoO_8 . У образца с 50 мол. % V_2O_5 начинает формироваться фаза V_2O_5 , вклад которой повышается по мере увеличения содержания оксида ванадия, причем интенсивность линий, приписываемых фазе V_2MoO_8 , ослабевает. Для образца с 75 мол. % V_2O_5 основной фазой становится уже V_2O_5 .

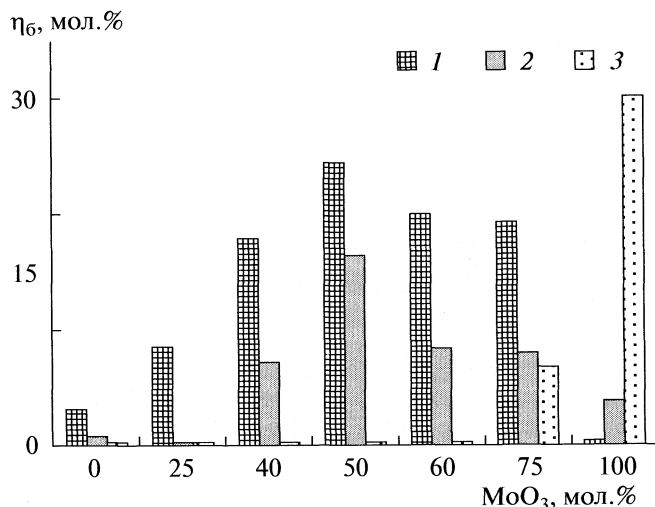


Рис. 2. Зависимость выхода бензальдегида (η_b) от состава $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ при разных температурах реакции: 1–3 – см. рис. 1.

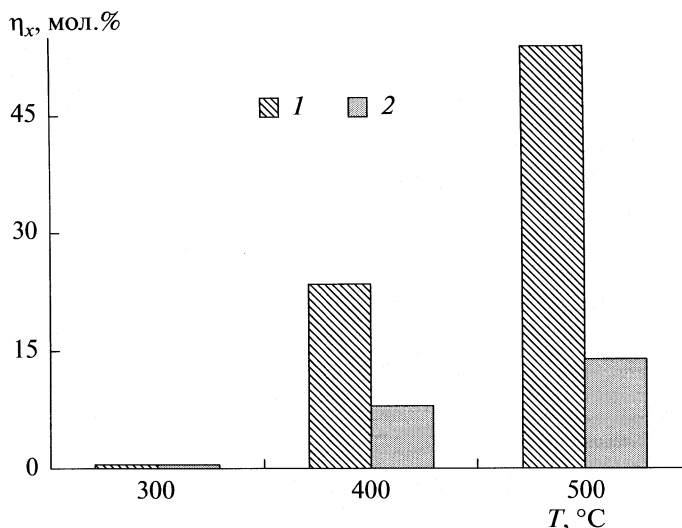
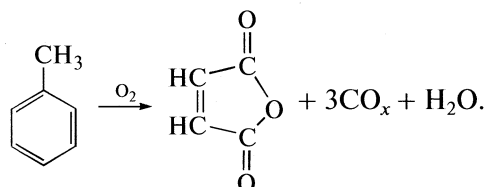


Рис. 3. Зависимость выхода CO_x (η_x) для образцов $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ (75 мол. % MoO_3), приготовленных соосаждением (1) и механическим смешиванием (2).

Для уточнения влияния фазового состава был приготовлен образец механической смеси индивидуальных оксидов ванадия и молибдена (75 мол. % MoO_3). Конверсия толуола на механической смеси при 400°C составляет 15 мол. %, а при 500°C – 70 мол. %, что меньше, чем на соосажденном образце, но на 10 мол. % превышает величину, рассчитанную по аддитивной схеме из данных для индивидуальных MoO_3 и V_2O_5 . Несмотря на меньшую конверсию толуола на механической смеси, выход БА на ней в 6 раз выше, чем на соосажденном образце, и полностью совпадает с результатами для индивидуального MoO_3 . Необходимо отметить, что зависимость выхода БА от температуры в точности повторяет полученную для индивидуального MoO_3 , и противоположна поведению соосажденного образца.

Выход МА (500°C) одинаков для образцов, полученных соосаждением и механическим смешиванием. Наибольшее различие наблюдается при сравнении выходов CO_x (рис. 3): на механической смеси даже при 500°C реакция полного окисления протекает лишь на 14 мол. %, в то время как на соосажденном образце – на 54 мол. %, что намного выше расчетной аддитивной оценки, составляющей всего 22 мол. %. Необходимо отметить, что приведены величины выхода CO_x в реакции полного окисления

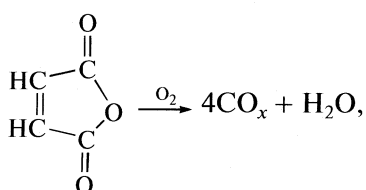
т.е. с учетом оксида, выделяющегося при образовании МА



Однако ни рентгенофазовый анализ, ни метод ЭПР не могут объяснить разные маршруты окисления на ванадий–молибденовых катализаторах. Создается впечатление, что в образовании МА и БА принимают участие неодинаковые окислители.

Участие синглетной формы молекулярного кислорода ($^1\text{O}_2$) в реакциях окисления, протекающих на оксидных катализаторах, впервые было предположено авторами [7]. Позже [8] была обнаружена способность V_2O_5 и MoO_3 генерировать $^1\text{O}_2$. Однако совершенно различная химическая природа этих оксидов не позволила сформулировать единое мнение о механизмах такой генерации.

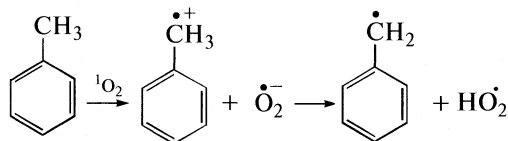
В таблице приведены данные хемилюминесцентного определения количества генерируемого в газовую фазу $^1\text{O}_2$ с $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$. Наибольшее количество $^1\text{O}_2$ генерируется на $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ и V_2O_5 , а на MoO_3 синглетный кислород не обнаруживается. По данным ЭПР [9], с повышением содержания оксида ванадия увеличивается и доля парамагнитных центров V^{4+} . Ионы VO^{2+} могли образоваться, скорее всего, при восстановлении V^{5+} аммиаком в процессе термического разложения метаванадата аммония. С другой стороны, ванадий (V_2O_5) легко переходит в четырехвалентное состояние, при этом выделяется синглетный кислород. Переход Mo^{6+} в Mo^{5+} в спектрах ЭПР зарегистри-



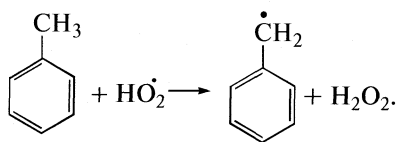
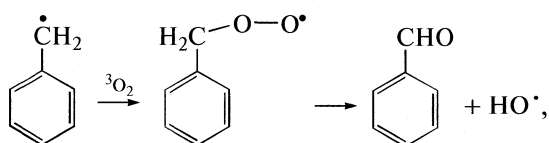
Первые две стадии, приводящие к образованию бензальдегида и бензойной кислоты, протекают независимо от способности катализатора генерировать $^1\text{O}_2$. Тогда при относительно небольшой активности катализатора в генерации синглетной формы кислорода бензальдегид и бензойная кислота далее окисляются лишь в незначительной степени, т.е. они будут основными продуктами окисления толуола. Но в случае больших количеств генерированного $^1\text{O}_2$ окисление протекает более глубоко, и основным продуктом становится малеиновый ангидрид, а далее и CO_x .

На рис. 4. представлена зависимость выхода МА от количества генерируемого $^1\text{O}_2$ на $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$. На основании этих данных можно сделать вывод, что оптимальное количество $^1\text{O}_2$ для образования МА составляет 4.2×10^{13} молек./г. Для $^1\text{O}_2$ в настоящее время предполагается два реакционных маршрута: одноэлектронное окисление [10, 11] и присоединение по π -связи с образованием пероксидов [12, 13].

Для толуола одноэлектронное окисление приводит к образованию катион-радикала, известного как сильнейшая СН-кислота в ацетонитриле $pK_a \approx 58$ [14]. Поэтому следующим этапом будет депротонирование катион-радикала толуола и появление радикала толуола:



Далее радикал толуола может реагировать с триплетной формой и образовывать бензальдегид:



Если бы это был основной маршрут реакции $^1\text{O}_2$, то выход БА был бы симбатен количеству синглетной формы кислорода. Однако экспериментальные данные этот тезис не подтверждают, поскольку на V_2O_5 и на $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$ с повышением температуры выход БА уменьшается, несмотря на увеличение количества $^1\text{O}_2$.

Таким образом, для $^1\text{O}_2$ на V_2O_5 и $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$ основным маршрутом взаимодействия с молеку-

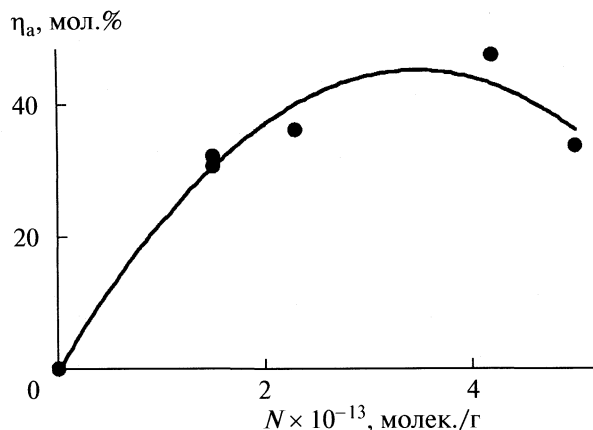


Рис. 4. Зависимость выхода МА (η_a) от количества генерируемого $^1\text{O}_2$ (N) на $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$ при 400°C .

лой толуола является присоединение по двойной связи, причем в основном в *мета*-положение. Остается неясной причина такого предпочтения в реакционном маршруте $^1\text{O}_2$, и ответ на эти вопросы могут дать квантово-химические расчеты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu J., Anderson S.T.L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1989. V. 85. P. 3629.
2. Zhu J., Rebenstorf B., Anderson S.T.L. // Ibid. 1989. V. 85. P. 3645.
3. Zhu J., Andersson S.T.L. // Appl. Catal. 1989. V. 53. P. 251.
4. Ponzi M., Duschatzky C., Carrascull A., Ponzi E. // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 169. P. 373.
5. Yan Zh., Andersson S.T.L. // Appl. Catal. 1990. V. 66. P. 149.
6. Романов А.Н., Руфов Ю.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 2094.
7. Dmuchovsky B., Freerks M.C., Pierron E.D. et al. // J. Catal. 1965. V. 4. P. 291.
8. Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 284. С. 378.
9. Томский И.С., Вишневецкая М.В., Кокорин А.И. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 7. С. 67.
10. Белецкая И.П., Махоньков Д.И. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1007.
11. Kochi J.K., Tang R.T., Bernath T. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 7114.
12. Fujishima K., Fukuoka A., Yamagishi A. et al. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2001. V. 166. P. 211.
13. Stöckmann M., Konietzki F., Notheis J.U. et al. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 208. P. 343.
14. Тодрес З.А. Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986. 238 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124.2:542.993+546.215

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО МОНООКСИДИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА В S-ПОЛОЖЕНИИ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2009 г. И. Т. Нагиева

Бакинский государственный университет

E-mail: inara10@yahoo.com

Поступила в редакцию 24.10.2008 г.

Экспериментально разработана биомиметико-каталитическая реакционная система гетеро-ориентированного монооксидирования гетероароматических соединений, состоящая из двух взаимодействующих синхронных реакций разложения H_2O_2 и окисления субстрата. Решена проблема, связанная с получением, выделением и идентификацией S-монооксида производных тиафена.

Гетероциклические соединения, в цикле которых находятся атомы N, O, S занимают исключительно важное место в живой природе: входят в состав алкалоидов, антибиотиков, природных пигментов, витаминов, нуклеиновых кислот, белков и т.д. Среди этого класса соединений, особое значение имеют пяти- и шестичленные гетероароматические соединения, которые, как правило, подразделяются на π -избыточные (пятичленные с одним гетероатомом) и π -дефицитные (шестичленные). Тиафен и его производные, относятся к π -избыточным гетероциклам с выраженным ароматическим свойством и активного в реакциях электрофильного замещения.

Тиафен и его замещенные сравнительно устойчивы к действию окислителей. Однако при действии H_2O_2 в кислой среде или надкислот происходит окисление до сульфоксида (в свободном состоянии не выделено) или до сульфона. Оба эти соединения представляют собой типичную диеновую систему.

Хорошо известны ациклические сульфоксиды: наибольшее значение имеют 2,5-диметилсульфоксид и нефтяные ациклические сульфоксиды, получаемые окислением серосодержащих компонентов нефти. Среди гетероциклических оксидов тиафена (тетрагидроотиафен-1,1-диоксид) широко известны сульфолан и сульфолены (дигидротиафен-1,1-диоксид). Сульфолан малотоксичен, а его алкилзамещенные производные являются реагентами для экстракции ароматических соединений (бензол, толуол и кумол) из нефти и т.д.

Использование неорганических биомиметиков [1] для монооксидирования гетероатомных веществ в гетероположении, открывает новые возможности в области тонкого органического синтеза, так как позволяет получать S $\rightarrow$ O-монооксиды по механизму химического сопряжения, при этом, не прибегая к сложным технологическим приемам. В химии тиафена до сих пор остаются открытыми вопросы синтеза и идентификации тиафена-1-монооксида и его производных, в то время как более доступные соединения из семейства оксидов — тиафен-1-диоксид и его производные изучены весьма подробно [1]. Легко синтезирующийся по существующим методам 1-диоксид, вероятно, минует стадию образования и накопления в системе S-монооксида. В связи с этим, решение вопроса синтеза 1-монооксида видится в использовании нетрадиционного метода окисления, каким является сопряженное окисление субстратов пероксидом водорода в присутствии каталитических биомиметиков, моделирующих механизм действия реализуемых в живых системах монооксигеназных реакций.

Таким образом, разработка теоретических и экспериментальных методов монооксидирования гетероатомных соединений пероксидом водорода представляет значительный интерес, так как в этих реакциях получают ценные полупродукты с функциональными группами S $\rightarrow$ O.

Целью данного исследования является разработка реакционной системы гетеро-ориентированного монооксидирования гетероароматического соединения с π -избытком (пятичленный 3,4-дибром-2,5-диметилтиафен), состоящей из двух

взаимодействующих синхронных реакций разложения H_2O_2 и окисления субстрата.

Многие производные тиофена, в частности S-дисульфиды, являются лекарственными препаратами, поэтому возможность получения новой окислительной формы тиофена в виде S-монооксида, в перспективе может служить основанием для получения нового класса лекарств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газофазная область свободного радикального цепного окисления пероксидом водорода достаточно успешно применяется для получения N-монооксида 4-винилпиридин- π -дефицитного гетероароматического соединения [2].

Однако все попытки использовать этот вариант синхронного окисления пероксидом водорода для получения S-монооксида производных тиофена, как π - избыточного гетероароматического соединения, не принесло успеха. В условиях аналогичных тем, что имели место при газофазном N-окислении 4-винилпиридина-пероксидом водорода, S-окисление практически не наблюдались; 3,4-диметил-2,5-диброомтиофен в небольших количествах подвергался окислительной деструкции (~4%), а в реакционной системе протекала в основном реакция разложения H_2O_2 .

Полагаем, что π -дефицитные гетероароматические соединения, какими являются пиридины, легко вступают в различные свободно-радикальные реакции, в то время как π -избыточные тиофены устойчивы к свободно-радикальной атаке. Учитывая эту особенность тиофена, изменили тактику реализации синхронного окисления пероксидом водорода от свободно-радикального на биомиметико-каталитическую. Необходимо было синтезировать такой биомиметический катализатор, на котором возникал бы окислительный каталитический интермедиат (в результате каталитического разложения H_2O_2) и при этом "активный кислород" носил бы электрофильный характер, поскольку тиофены, как π -избыточные гетероароматические соединения, легко вступают в электрофильное взаимодействие.

В последние годы интенсивно развивается новая область катализа, связанная с созданием катализаторов нового поколения так называемых биоимитаторов, которые в обычных химических системах моделируют отдельные функции ферментов. Они отличаются, как методом синтеза самих имитаторов и функций их действия, так и типами моделируемых биохимических реакций окисления. Одним из удачных моделей окисления является $\text{PPFe}^{3+}\text{OH}$ (протопорфин железа) нанесенный на оксид алюминия, моделирующий

каталазные, пероксидные и монооксигеназные реакции [3].

Одним из путей усовершенствования этих систем является модифицирование органического лиганда окислительно-восстановительного центра или же его замены на более простые и доступные органические лиганды аналогичного действия. Такого плана работа выполнена на биоимитаторе $\text{PPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в котором для координации иона железа (Fe^{3+}) вместо протопорфина используется ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) [4]. Выбор ЭДТА в качестве органического лиганда обоснован. Так, широко известные окислительные системы Гамильтона и Уденфрида содержат трех- и двухвалентное железо, связанное с ЭДТА. Анализ механизма ферментативных реакций с участием пероксида водорода (каталазы и пероксидазы) исключил реакции по радикально-цепному механизму не имеющему ничего общего с механизмом ферментного окисления.

В ферментативном катализе наблюдается согласованное участие каталитических окислительно-восстановительных и кислотно-основных центров в селективном окислении. Новый неорганический биоимитатор: (катализатор) должен обладать с одной стороны каталитическими центрами кислотно-основного и окислительно-восстановительного характера, а с другой, способностью осуществлять окисление по механизму когерентно-синхронных реакций. Кроме того, при жидкофазном окислении пероксидом водорода, лиганд ЭДТА по сравнению с порфиринами значительно более устойчив к деструктивному воздействию окислителя. Это обстоятельство позволяет вести окисление в статической системе в течение длительного времени. Нами синтезированы два типа биоимитаторов, отличающиеся только валентным состоянием иона железа. Они испытаны в синхронном окислении простых производных тиофена с целью получения производных тиофен-1-монооксида.

Синтез каталитических биоимитаторов осуществляли по следующей методике.

К водному раствору $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (когда требуется в активном центре катализатора ион Fe^{3+}) добавляли NH_4OH до полного осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Отфильтровывали раствор, а затем осадок промывали горячей водой. Полученный осадок растворяли в водном растворе ЭДТА. Адсорбцию приготовленного раствора осуществляли методом его осаждения на оксиде алюминия. Для приготовления катализатора с ионом Fe^{2+} в активном центре к водному раствору FeSO_4 прибавляли водный раствор ЭДТА и полученный комплекс осаждали на Al_2O_3 .

Мононатриевую соль комплекса ЭДТА Fe^{3+} адсорбировали из водного раствора на определенную

навеску Al_2O_3 . Оксид алюминия использовали в виде нейтральной или основной формы.

Экспериментальная установка представляла собой трехгорловую колбу, снабженную обратным холодильником, у которого имелся отвод для газообразных продуктов. Колба соединялась с помощью резинового шланга с газометром. Внутри помещались термометр и трубка для отбора жидкой пробы. Установка была также снабжена мешалкой и печкой для обогрева реактора.

Для идентификации и количественной оценки продуктов реакции применяли методы газожидкостной и жидкостной хроматографии, хром-масс-спектрометрии и ЯМР ^1H -спектроскопии.

В качестве субстратов использовали следующие производные тиафена: 3,4-дибромтиафен, 2,5-диметилтиафен и 3,4-дибром-2,5-диметилтиафен; в качестве растворителей — ацетон, метиловый спирт и дихлорметан. Окислителем служил пергидроль марки “реактивный”.

Во всех опытах в статический реактор загружали 0.1 г субстрата, который предварительно растворяли в одном из вышеперечисленных растворителей, затем в эту смесь добавляли пергидроль в количестве, соответствующем мольному соотношению S (субстрат): H_2O_2 (пергидроль) = 1:1.5 или 2.0. Эту реакционную смесь нагревали до 50–55°C, после чего в реактор засыпали 0.1–0.15 г катализатора и включали магнитную мешалку. На первом этапе реакция продолжалась ~5 ч, после чего отбирали пробу для анализа. По газометру следили за скоростью выделения кислорода, интенсивность выделения которого через ~5 ч резко сокращалась, свидетельствуя о низкой концентрации H_2O_2 . За это время происходит основная разработка активности катализатора. Выходы продуктов четко обозначаются на масс-спектрах. Далее в систему помещали H_2O_2 в количестве в 10 раз превышающем первоначальное, с тем, чтобы создать наиболее благоприятные условия для сопряженного окисления. Реакция продолжалась более суток. Систематически отбирали пробы для анализа, по результатам которого судили о глубине протекания реакции. По газометру следили за интенсивностью выделения кислорода, которая свидетельствовала о наличии H_2O_2 , а также указывало на активность биоимитатора.

Из продуктов реакции после двукратного разделения на жидкостном хроматографе выделили предполагаемый базисный продукт 3,4-дибром-2,5-диметилтиафен-1-монооксид. Это позволило впервые получить спектр ЯМР ^1H 1-монооксид-диметилтиафена и установить в его масс-спектрах наличие иона с массой 44 (фрагмент C–S), который по интенсивности превышает все остальные и вероятно, может служить характеристической массой при идентификации тиафен-1-монооксида и его производных. Отметим, что ион с массой 44 для тиафена и его производных, в

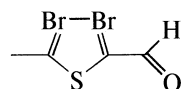
том числе и тиафен-1-диоксида, не имеет подобную, характерную для монооксида интенсивность. Реакция считалась законченной, когда прекращалось выделение молекулярного кислорода. Гетерогенный катализатор легко отделялся от жидкой части реакционной смеси (что, несомненно, является его достоинством) и проверялся на активность в реакции разложения H_2O_2 . При этом каждый раз он обнаруживал высокую активность и мог повторно использоваться в окислении субстрата. Поведены контрольные опыты с чистыми растворителями (без субстрата) с тем, чтобы проверить их устойчивость к окислению пероксидом водорода в условиях катализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Серия опытов по каталитическому окислению тиафеновых производных в соответствующие им 1-монооксиды в присутствии катализатора ЭДТА $\text{Fe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проведена с 3,4-дибром-2,5-диметилтиафеном. Возникает необходимость сведения к минимуму участия ненасыщенных связей в окислении, а также влияния заместителей на преимущественное направление окисления в сторону образования 1-монооксида. Как будет показано ниже, оба эти фактора существенно влияют, как на формирование 1-монооксида, так и на скорость его образования. Окисление проводили в условиях, описанных выше, с использованием трех разных растворителей (и во всех случаях получены качественно различные результаты). Применение CH_2Cl_2 не привело к заметному изменению субстрата поскольку присутствие воды (водного раствора пероксида водорода) способствует расслоению реакционной смеси с образованием трех несмешивающихся фаз, две из которых жидкие, а одна твердая каталитическая. Такая система мало эффективна. В качестве растворителей использовали ацетон и метанол, которые вместе с субстратом и водой образуют однородную смесь.

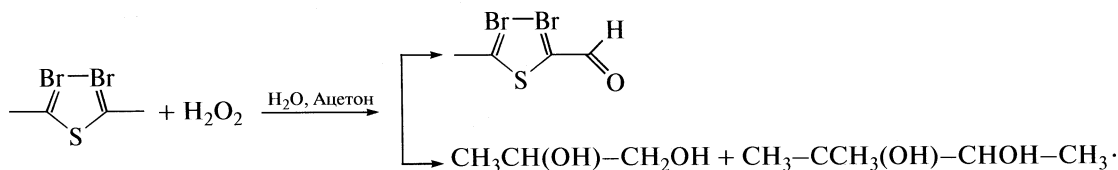
Довольно заметное селективное окисление субстрата пероксидом водорода наблюдается в случае использования в качестве растворителя ацетона. При этом выход продукта с массовым числом 283 составляет ~25 мас. %.

Данное соединение (массовое число 284) имеет следующую структурную формулу:



Наряду с процессом окисления субстрата протекает также окисление растворителя с образованием продуктов гидрирования и гидроксигидрирования, а именно, гликолей в довольно больших количествах.

В общем виде наблюдаемые в системе превращения можно изобразить следующей схемой:

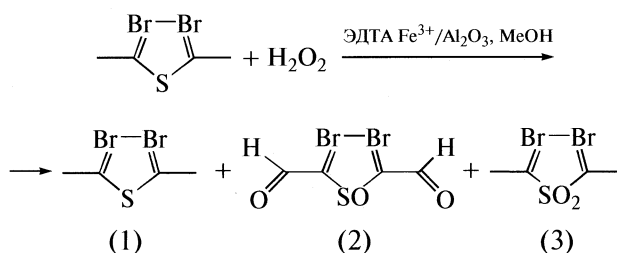


В этой реакции образование гликолей из ацетона может представлять самостоятельный интерес. Ацетон, ведя себя как активный компонент системы, влияет на образование продукта окисления. Отсюда возникает необходимость избавиться от дополнительного источника активного вмешательства в формирование и расходование интермедиатов окисления. Если в образовании интермедиатов принимает участие только пероксид водорода, то в этом случае можно ожидать вполне селективного и предсказуемого окисления субстрата.

Определенный научный интерес представляет окисление самого ацетона (растворителя) в отсутствие субстрата. Так реакция на начальных этапах своего протекания идет по пути образования изопропилового спирта, и только в малых количествах обнаруживаются продукты деструктивного окисления: ацетальдегид и уксусная кислота. Этот результат позволяет нам утверждать, что реакционная смесь $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O--ЭДТА Fe}^{3+}\text{OH/Al}_2\text{O}_3\text{--ацетон}$ благодаря сочетанию пероксида водорода, ацетона и имитатора обладает восстановительными свойствами.

Перед тем, как использовать метанол в качестве растворителя в окислении 3,4-дибром-2,5-диметилтиофена, проверили его устойчивость к окислению в отсутствие субстрата в условиях, идентичных вышеописанным. Обнаружена его полная индифферентность к окислению пероксидом водорода в течение длительного времени, что свидетельствует о возможно минимальном влиянии CH_3OH на ход химического превращения. Кроме того, отсутствие продуктов окисления позволяет сделать вывод, что реакция разложения H_2O_2 на имитаторе происходит гетерогенно-каталитическим путем, т.е. отсутствует выброс свободных радикалов в объем. В противном случае свободные OH -радикалы, являясь высоко реакционноспособными частицами, реагировали бы с метанолом. Для исследования реакции окисления 3,4-дибром-2,5-диметилтиофена перокси-

дом водорода в присутствии ЭДТА $\text{Fe}^{3+}\text{OH/Al}_2\text{O}_3$ в качестве растворителя использовали метанол. Удалось осуществить синтез 1-монооксида достаточно простым способом по следующей схеме:

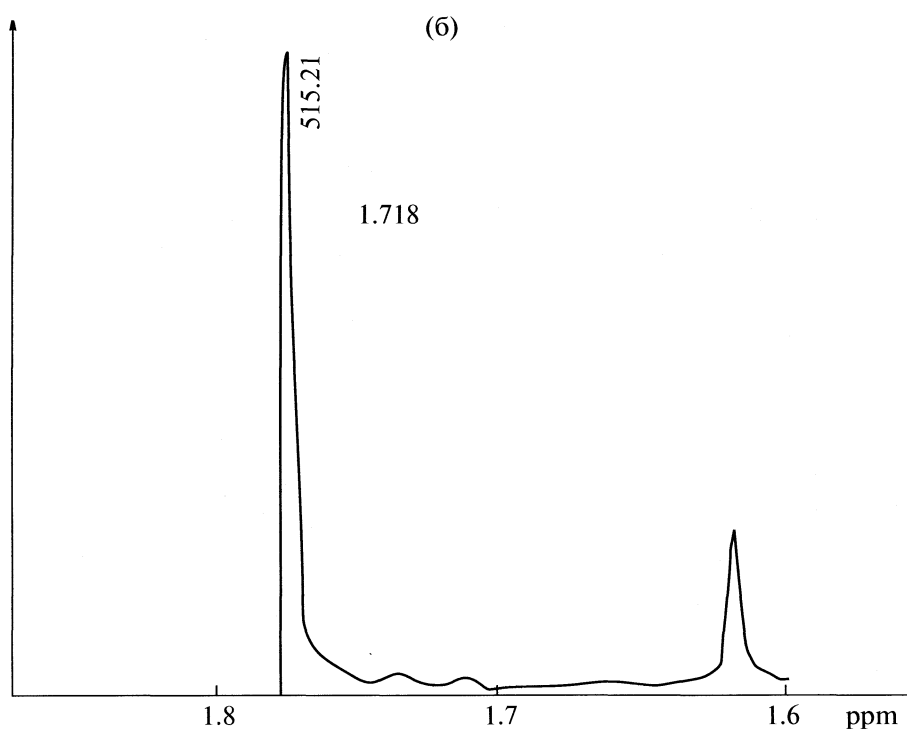
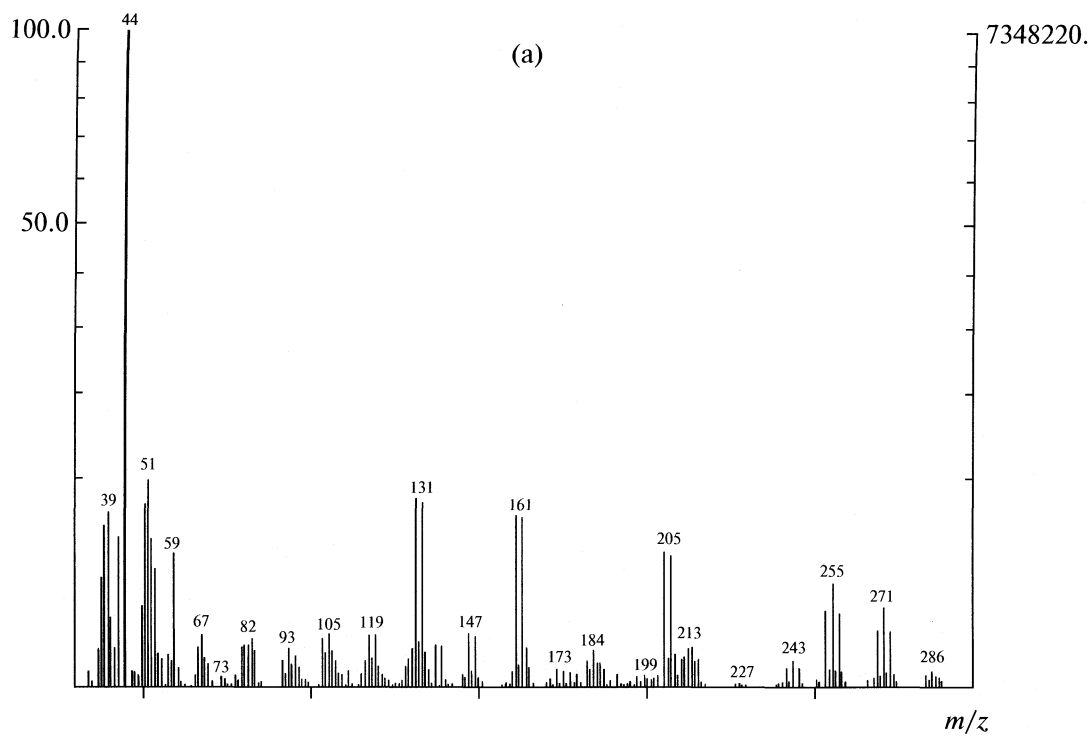


(выход, мас. %: 1 – 30.0, 2 – 16.0, 3 – 10.0).

Полученные соединения охарактеризованы впервые методами ЯМР ^1H и масс-спектрометрии. Образуется ~8.0% 3,4-дибромтиофена, что составляет 36.0% от не прореагировавшего сырья. На рисунке а представлен масс-спектр (m/z) очищенного продукта реакции 3,4-дибром-2,5-диметилтиофен-1-монооксида в диапазоне 487–509. Масса (m/z) 286, относится к молекуле 3,4-дибром-2,5-диметилтиофен-1-монооксида, а интенсивный пик с массой 44 (можно отнести к фрагменту C--S) может служить в качестве характеристической полосы при идентификации тиофен-1-монооксида и его производных. На рисунке б приведен ЯМР ^1H 3,4-дибром-2,5-диметилтиофен-1-монооксида.

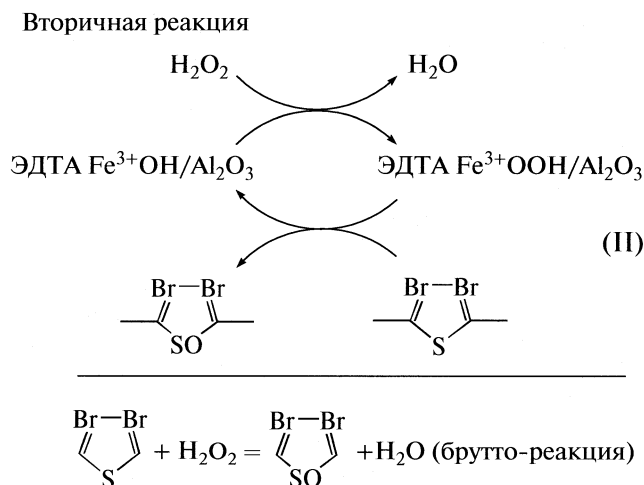
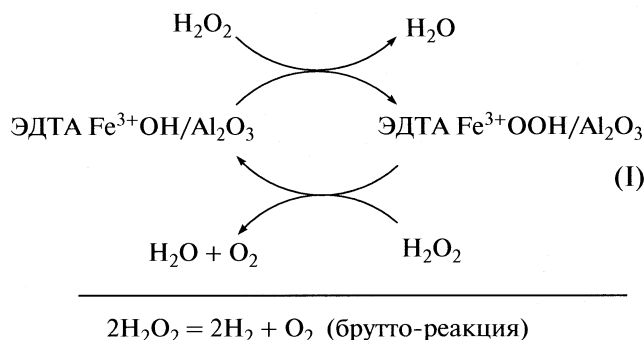
Наблюдаемое значение химического сдвига (1.7 ppm) 3,4-дибром-2,5-диметилтиофен-1-монооксида занимает положение за значениями химических сдвигов соответственно для 3,4-дибром-2,5-диметилтиофена (2.38 ppm) и 3,4-дибром-2,5-диметилтиофен-1-диооксида (2.19 ppm). Что же касается соединений 2 и 3, то их идентификацию проводили главным образом по масс-спектрам, а в случае 3 и методом жидкостной хроматографии. Конечно, определение соединения 2 только на основании масс-спектров не достаточно.

В исследуемой системе, как и в аналогичных окислительных системах, окисление субстрата происходит по синхронному механизму. Соглас-



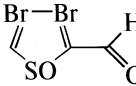
Масс-спектр (а) и спектр ЯМР ^1H (б) 3,4-дибром-2,5-диметилтиофен-1-монооксида.

но этим представлениям, механизм реакции можно представить в виде следующих схем, учитывающих брутто-превращения в системе:



Из схемы (I) видно, каким образом происходит формирование интермедиата сопряжения двух реакций, с помощью которого, согласно схеме (II), вызывается и ускоряется вторичная (синхронизированная с первой) реакция.

Для изучения влияния валентного состояния иона железа поставлен эксперимент, в котором катализатор отличался от своего предшественника тем, что в качестве центрального иона в нем присутствовал Fe^{2+} . В идентичных условиях проводили окисление 3,4-дибром-2,5-диметилтиофена в системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O--CH}_3\text{OH--ЭДТА Fe}^{2+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Оказалось, что активность этой системы к окислению весьма низка. Так, суммарный выход образовавшихся продуктов с массовыми числами 299 и 301, отнесенными нами к со-

единению  с массой 300 и соединением с массой 302 составляет величину <1%. Следовательно, валентное состояние иона железа в активном центре катализатора предопределяет результат окисления.

Следующим, не менее важным моментом в работе было выяснение влияния характера и количества заместителей тиофена на его окисление. В системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O--CH}_3\text{OH--ЭДТА Fe}^{2+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — 3,4-дибромтиофен в идентичных условиях бурно шла только реакция распада H_2O_2 . Превращение 2,5-диметилтиофена в тех же условиях, хотя и характеризовалось высоким процентом его участия в реакции (>90 мас. %), тем не менее, основные продукты имели массы 154, 222 и 279, свидетельствующие о более глубоком окислении.

Таким образом, природа и количество заместителей тиофена оказывает существенное влияние на качественные и количественные показатели биомиметического окисления пероксидом водорода, что обосновывает правильность выбора в качестве основного субстрата 3,4-дибром-2,5-диметилтиофена.

Разработанная нами высокоэффективная реакционная система, позволяет решить проблему, связанную с получением, выделением и идентификацией производных S-монооксида тиофена. Эта реакционная система, состоящая из двух когерентно-синхронных реакций — разложения H_2O_2 и гетеро-ориентированного монооксидирования гетероароматических соединений, — позволила осуществить с высокой эффективностью жидкофазное S-монооксидирование тиофена и его производных, как π -избыточных гетероароматических соединений в присутствии гетерогенного биомиметического катализатора ($\text{ЭДТА, Fe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нагиев Т.М.* Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. Баку: ЭЛМ, 2001. 404 с.
2. *Magerramov A.M., Nagieva I.T., Allakhverdiyev M.A.* // Second European Catalysis Symposium. 23–26 September 2001. Pisa, Italy. 2001. P. 41.
3. *Magerramov A.M., Nagieva I.T., Allakhverdiyev M.A.* // 16th International Kongress of Chemical and Process Engineering 22–26 August 2004. Prague-Czech Republic, 2004. P1.40.
4. *Magerramov A.M., Nagieva I.T., Allakhverdiyev M.A.* // XIX Междунар. конгресс по химии. 2005. Кушадасы, Турция. 2005. OGP-103.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.362.2-143:543.554.6

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ ПО ЛУКСУ–ФЛУДУ В РАСПЛАВЕ KBr ПРИ 800°C

© 2009 г. Т. П. Реброва*, В. Л. Чергинец**, Т. В. Пономаренко*

*Национальная академия наук Украины, Институт сцинтилляционных материалов, Харьков

**Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

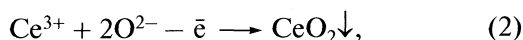
E-mail: inorg@isc.kharkov.com

Поступила в редакцию 01.07.2008 г.

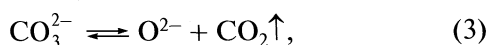
Потенциометрическим методом с использованием мембранного кислородного электрода $Pt(O_2)|ZrO_2|(Y_2O_3)$ изучены процессы диссоциации CO_3^{2-} ($pK = 2.4 \pm 0.2$) и осаждения MgO ($pL_{MgO} = 10.66 \pm 0.1$) в расплаве KBr при 800°C. Сделан вывод, что прямая градуировка электрохимической цепи дает возможность определить только равновесную концентрацию O^{2-} (сильных оснований) в исследуемом расплаве. Показано, что суммарная концентрация кислородсодержащих примесей, в том числе и слабых оснований CO_3^{2-} и SO_4^{2-} , может быть определена потенциометрическим титрованием навески KBr добавками $MgCl_2$ (Mg^{2+}) как сильной кислоты Лука–Флуда, разрушающей указанные кислородсодержащие анионы. Установлено, что эта реакция может быть также использована для удаления оксоанионов из расплавов галогенидов щелочных металлов.

Бромид калия является исходным материалом для получения оптических материалов, широко используемых в современной науке и технике. Это, главным образом, монокристаллы KBr, из которых изготавливаются окна для ИК-приборов. Монокристаллы K_2LaBr_5 , активированные ионами Ce^{3+} ($K_2La_{1-x}Ce_xBr_5$), являются перспективным сцинтиллятором, превосходящим по техническим характеристикам широко используемый NaI : Tl [1].

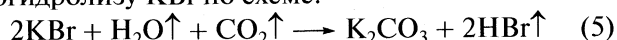
К чистоте галогенидных материалов для оптики выдвигаются довольно серьезные требования, поскольку наличие примесей отрицательно сказывается на функциональных характеристиках конечного продукта. Так, присутствие кислородсодержащих примесей (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) ведет к появлению полос поглощения в ИК-области. Что касается соединения $K_2La_{1-x}Ce_xBr_5$, то его получают из расплава состава $2KBr + (1-x)LaBr_3 + xCeBr_3$, и наличие кислородсодержащих примесей в KBr приводит к осаждению La_2O_3 и CeO_2 при плавлении смеси солей:



что ведет к отклонению состава расплава от стехиометрии. Ионы O^{2-} появляются в расплаве вследствие диссоциации кислородсодержащих примесей:



Осаждение оксидов по реакциям (1) и (2) смещает равновесия (3) и (4) вправо. Это приводит к необходимости оценки содержания кислородсодержащих примесей в KBr для корректировки состава шихты с учетом осаждения оксидов редкоземельных металлов. Содержание оксоанионов в исходном KBr, как правило, ниже, чем в расплаве вследствие наличия органических примесей, которые при нагревании исходной соли разлагаются с выделением воды и CO_2 . Это приводит к пиролизу KBr по схеме:



и появлению в расплаве некоторого дополнительного количества кислородсодержащих примесей по сравнению с неплавленным бромидом.

Цель работы — изучение поведения анионных кислородсодержащих примесей в расплаве KBr потенциометрическим методом с использованием кислородного электрода $Pt(O_2)|YSZ$, (YSZ — мембрана на основе ZrO_2 , стабилизированного 10 мол. % Y_2O_3) и разработка способа оценки общей концентрации оксоанионов в этом расплаве.

Исследование поведения кислородсодержащих примесей описывается в рамках определения Лука–Флуда, согласно которому кислотой является акцептор оксид-ионов, а основанием — донор O^{2-} [2], т.е.:



на основании этого определения катионы металлов (уравнения (1), (2)), CO_2 (3) и SO_3 (4) являют-

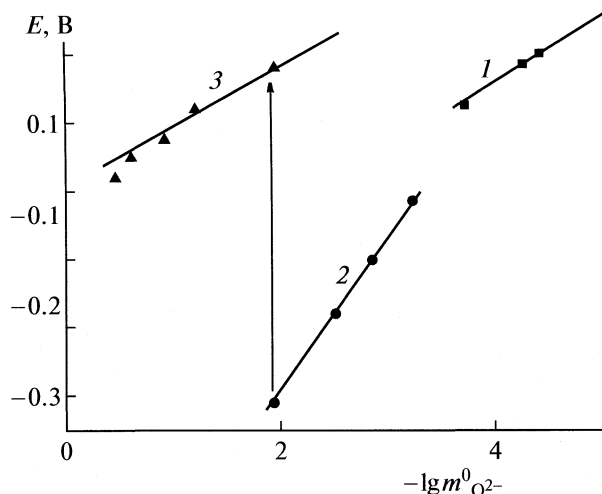
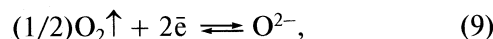
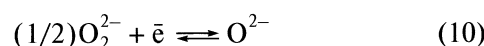


Рис. 1. Зависимость ЭДС (E) цепи (5) от начальной концентрации донора оксид-ионов в расплаве KBr при 800°C: 1, 2 – в атмосфере аргона ($pO = -\lg m_{O^{2-}}^0$), 3 – в атмосфере CO_2 .

Зависимость ЭДС от pO ($pO \equiv -\lg a_{O^{2-}} \approx -\lg m_{O^{2-}}^0$, $a_{O^{2-}}$ и $m_{O^{2-}}^0$ – активность и моляльность оксид-ионов в расплаве) типична для электрода $Pt(O_2)|YSZ$ в расплавах галогенидов щелочных металлов (рис. 1). Наличие двух линейных участков с угловыми коэффициентами, близкими к $1.15 RT/F$ (1) и $2.3 RT/F$ (2) отвечает классической обратимости кислородного электрода по уравнению:



и “пероксидной” функции кислородного электрода:

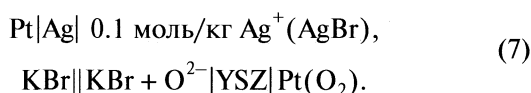


соответственно. Подробное объяснение такого поведения электрода $Pt(O_2)|YSZ$ можно найти в работах [5, 6]. Эти зависимости использованы для расчета pO по значениям ЭДС. Так, из значения ЭДС цепи (7) в чистом расплаве KBr (0.240 В) можно оценить равновесную концентрацию O^{2-} как 2×10^{-5} моль/кг. Из этого трудно извлечь какую-либо информацию о содержании в расплаве оксоанионов, которые являются слабыми основаниями Лукса–Флуда. К тому же константа диссоциации CO_3^{2-} в расплавах галогенидов щелочных металлов может изменяться весьма значительно, поэтому, исходя только из общих соображений, нельзя сказать, обусловлено ли наличие O^{2-} в чистом расплаве KBr диссоциацией карбоната или его диссоциация по уравнению (3) в этих условиях подавлена.

Для изучения диссоциации карбонат-ионов в расплаве KBr проведена градуировка цепи (7) в атмосфере CO_2 (рис. 1, 3). Из рис. 1 видно, что подача в расплав CO_2 вместо аргона приводит к значи-

ся кислотами, а оксиды металлов, CO_3^{2-} и SO_4^{2-} – основаниями.

Цепь для измерения ЭДС имела следующий вид:



Градуировка цепи (7) произведена в атмосфере аргона добавками сильного основания NaOH, которое в сухой атмосфере полностью диссоциирует в расплавах по уравнению [3, 4]:

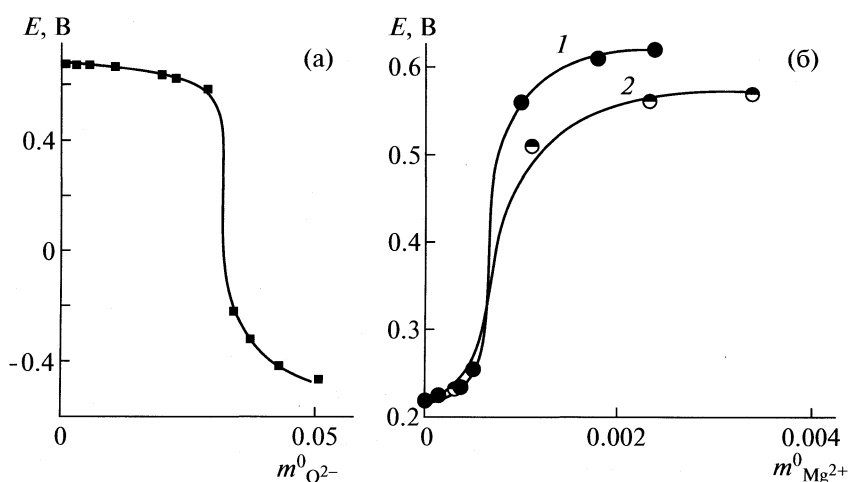
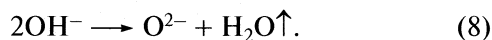


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования в расплаве KBr при 800°C: а – Mg^{2+} ($MgCl_2$, 3×10^{-2} моль/кг) + O^{2-} (титрант), б – навески чистого KBr (1 – 150, 2 – 50 г) + $MgCl_2$ (титрант).

Таблица 1. Результаты исследования диссоциации CO_3^{2-} в расплаве KBr при 800°C

$-\lg m_{\text{O}^{2-}}^0$	$E, \text{ В}$	pO	$pK_{(2)}$
1.94	0.180	4.25	2.31
1.19	0.120	3.7	2.51
0.91	0.075	3.28	2.37
0.59	0.050	3.06	2.46
0.45	0.020	2.78	2.33

Таблица 2. Результаты исследования растворимости MgO в расплаве KBr при 800°C

$m_{\text{O}^{2-}}^0$, моль/кг	$E, \text{ В}$	pO	pL_{MgO}
0.0006	0.674	9.15	10.64
0.0025	0.670	9.11	10.63
0.0053	0.672	9.13	10.69
0.0102	0.663	9.05	10.69
0.0195	0.635	8.79	10.66
0.0219	0.624	8.69	10.64
0.0283	0.586	8.34	10.67
0.0336	-0.220	2.50	
0.0371	-0.321	2.06	
0.0429	-0.415	1.66	
0.0506	-0.463	1.45	

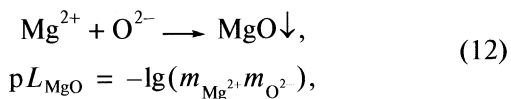
тельному возрастанию ЭДС вследствие смещения равновесия процесса (3) влево. Полученные данные позволили оценить константу диссоциации карбонат-ионов в расплаве KBr при 800°C (пример приведен в табл. 1), она равна $pK_{(3)} = 2.4 \pm 0.2$, $K_3 = 4 \times 10^{-3}$ ($P = 0.95$, $n = 8$). На основании полученного значения константы равновесия (2) можно сделать вывод, что в атмосфере аргона “ос. ч.” (содержание CO_2 на уровне 10^{-2} – 10^{-3} об. %) степень диссоциации CO_3^{2-} находится в пределах 40–80%. Таким образом, вследствие неполной диссоциации CO_3^{2-} равновесная концентрация O^{2-} в чистом KBr меньше, чем сумма начальных концентраций O^{2-} и CO_3^{2-} .

Что касается другой распространенной примеси в галогенидах щелочных металлов — SO_4^{2-} , то эта примесь является очень слабым основанием и прямым потенциометрическим методом не обнаруживается [7]. Поэтому для ее определения следует избрать косвенный метод. Известно, что сильные кислоты в расплавах разрушают сульфат-ионы [8]. Одной из таких кислот может быть

катион магния, вводимый в расплав в виде соответствующего галогенида, суммарный процесс описывается следующим уравнением:



Дополнительным практическим удобством этой реакции является то, что все ее продукты удаляются из расплава в виде газа и осадка. Однако чтобы использовать эту реакцию для определения содержания сульфата, следует предварительно оценить растворимость в данном расплаве MgO. Мы провели такое исследование методом потенциометрического титрования добавками сильного основания NaOH. В процессе титрования происходит реакция:



где pL_{MgO} — показатель произведения растворимости MgO.

Зависимость ЭДС от начальной моляльности титранта приведена на рис. 2а, а результаты обработки сведены в табл. 2. Кривая потенциометрического титрования характерна для практически нерастворимых в расплавах оксидов [9]. Из табличных данных можно оценить произведение растворимости MgO в расплаве KBr, $pL_{\text{MgO}} = 10.66 \pm 0.1$ ($P = 0.95$, $n = 6$). Столь малое значение произведения растворимости дает возможность использовать Mg^{2+} для полного удаления оксоанионов из расплава, если ввести его в концентрации, эквивалентной содержанию этих примесей.

Для определения общего содержания оксоанионов в расплаве KBr мы провели титрование различных навесок исходного KBr добавками MgCl_2 , соответствующие зависимости ЭДС от начальной моляльности титранта (MgCl_2) приведены на рис. 2б, обе потенциометрические кривые практически совпадают. Начальный участок потенциометрической кривой соответствует значению ЭДС в чистом расплаве, добавление навески Mg^{2+} вызывало резкое возрастание ЭДС вследствие появления кислоты (SO_3) по реакции (9), однако с течением времени кислота удаляется из расплава током аргона, и значение ЭДС смещается к таковому для чистого расплава. После полного разложения SO_4^{2-} наблюдается скачок ЭДС в точке, соответствующей полному разложению этого слабого основания, так как расплав содержит избыток кислоты Mg^{2+} . Из рис. 2б следует, что концентрация оксоанионов, разрушаемых кислотами Лукаса–Флуда, может быть оценена как 7.5×10^{-4} моль/кг, что почти в 40 раз выше, чем равновесная концентрация O^{2-} в чистом расплаве KBr.

Предложенный способ оценки концентрации кислородсодержащих примесей может иметь

практическое применение для очистки расплавов галогенидов щелочных металлов от оксоанионов. Действительно, по полученным данным можно рассчитать навеску галогенида магния, необходимую для полного разрушения оксоанионов в расплаве. Образующийся оксид магния имеет растворимость в расплаве менее 10^{-5} моль/кг и вследствие различия в плотности (3.58 г/см^3 для MgO и 2.75 г/см^3 для KBr [10]) будет осаждаться из расплава на дно тигля, что особенно удобно для выращивания монокристаллов по Чохральскому.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E. et al.* // Nucl. Instr. Meth. in Physics. A. 2005. V. 537. № 2. P. 232.
2. *Lux H.* // Z. Elektrochem. 1939. B. 45. № 4. S. 303.
3. *Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 734.
4. *Combes R., Vedel J., Tremillon B.* // Comp. rend. Acad. Sci. 1971. V. C273. № 25. P. 1740.
5. *Cherginets V.L.* // Electrochim. Acta. 1997. V. 42. № 10. P. 1507.
6. *Чергинец В.Л.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 5. С. 569.
7. *Рыбкин Ю.Ф., Баник В.В.* // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1973. Вып. 2(9). С. 153.
8. *Рыбкин Ю.Ф., Баник В.В.* // Методы получения и исследования монокристаллов и сцинтилляторов. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1980. № 5. С. 121.
9. *Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 8. С. 1281.
10. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 671 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.3.02:546.571'141: 547.781.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ БРОМИД СЕРЕБРА – БРОМИД 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

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

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: epg@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.07.2008 г.

Изучены физико-химические свойства низкотемпературной ионной жидкости на основе бромида 1-бутил-3-метилимидазолия и бромида серебра. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии, денсиметрии, вискозиметрии и кондуктометрии установлены зависимости определяемых параметров от концентрации AgBr. Показано, что температурное и концентрационное поведение физико-химических свойств расплава BMImBr – AgBr характеризует взаимодействие компонентов системы с образованием частиц комплексной природы.

Расплавленные при комнатной температуре соли (room temperature molten salts – RTMS) – сравнительно новый, непрерывно расширяющийся класс соединений. Одной из наиболее широко изученных групп низкотемпературных расплавов (ионных жидкостей, ИЖ) являются системы N,N'-диалкилимидазолия хлорид – $AlCl_3$ [1]. В зависимости от соотношения компонентов расплава эти системы ведут себя либо как основания Льюиса (при избытке органической соли), либо как кислоты Льюиса (при избытке $AlCl_3$). В основной ИЖ катион Al^{3+} входит в состав моноядерного комплексного иона $AlCl_4^-$, в кислой ИЖ, наряду с $AlCl_4^-$, появляются полиядерные комплексные частицы – $Al_2Cl_7^-$.

При растворении в хлоралюминатных ионных жидкостях солей переходных металлов форма существования последних зависит от выбранного состава растворителя. В основных системах, ион серебра, например, входит в состав галоидного комплекса, а в кислых существует в виде свободного катиона [2]. Образование комплексных анионов установлено при растворении в хлоралюминатных ИЖ $MoCl_5$ [3], $UCl_5 \cdot SOCl_2$ [4] и хлоридов других металлов. Согласно данным работы [5], в кислых ИЖ соли переходных металлов $MeCl_2$ (где $Me = Ni, Mn, Co$) могут образовывать с $AlCl_4^-$ сложные комплексные анионы состава $[Me(AlCl_4)_3]^-$. В обзоре [2] приводятся данные об исследованиях в области электрохимического осаждения In, Sb, Te, Cd, Cu, Ag, Pd, Au, Zn и Sn из растворов соответствующих хлоридов металлов, образующих комплексные ионы, в основных и кислых хлоралюминатных ионных жидкостях.

Сообщается [6–10] о низкотемпературных ионных жидкостях с металлсодержащими анионами, которые, в отличие от хорошо изученных галоалюминатных, обладают более высокой влаго- и воздухоустойчивостью, что делает их более простыми в использовании. Состав анионной части получаемых расплавов, как и в случае с хлоралюминатными ИЖ, зависит от молярного соотношения компонентов в смеси: если содержание соли металла не превышает 50 мол. %, присутствуют, главным образом, моноядерные комплексные анионы ($FeCl_4^-$, $InCl_4^-$, $ZnCl_3^-$, $CuCl_2^-$, NbF_6^- , TaF_6^- и др.), при увеличении доли соли металла >50% образуются полиядерные комплексные частицы ($Fe_2Cl_7^-$, $Zn_2Cl_5^-$, $Zn_3Cl_7^-$ и др.).

Для ряда ионных жидкостей типа хлорид N,N'-диалкилимидазолия – хлорид металла определены температуры плавления и построены фазовые диаграммы [1, 6], установлено строение расплавов [11, 12]. Однако для многих систем (за исключением хлоралюминатных ИЖ) не определены такие важные физико-химические характеристики, как плотность, вязкость, электропроводность, которые, как широко показано применительно к высокотемпературным бинарным расплавам солей [13, 14], весьма чувствительны к образованию комплексных соединений между ИЖ-растворителем и растворенной солью металла. Еще в меньшей степени изучены низкотемпературные бромидные расплавы, приготовленные, в частности, на основе бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr). Вместе с тем, упомянутые выше физико-химические свойства весьма важны при создании технологий с использованием низкотемпературных ионных расплавов.

Цель данной работы — изучение влияния температуры и соотношения компонентов на физико-химические характеристики низкотемпературной ионной жидкости BMImBr–AgBr — плотность, температуру стеклования, вязкость и электропроводность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бинарные электролитные системы готовили путем прямого смешения навесок ионной жидкости (BMImBr, примесь воды 2.6 мас. %, температура плавления 55°C [15]) и бромида серебра AgBr (“х.ч.”) при температуре, незначительно превышающей температуру плавления ИЖ (~70°C) [15]. Проводили исследование смесей с содержанием бромида серебра $x = 0.015–0.220$ мол. доли (0.072–1.225 моль AgBr/кг BMImBr).

Спектры пропускания в ИК-области снимали между двух пластинок KRS-5 (область пропускания 4000–200 см^{–1}) на спектрофотометре Avatar 360 FT–IR ESP.

Плотность расплава определяли в изотермических условиях пикнометрическим методом (объем пикнометра 1, 2 и 5 см³) относительно воды [16] при помощи аналитических весов фирмы “Sartorius” марки ME215S, точность взвешивания 1×10^{-5} г.

Динамическую вязкость ионной жидкости BMImBr–AgBr измеряли при 20°C на вискозиметре BROOKFIELD DV-II + Pro в специальной ячейке малого объема, радиус пластины 7.5 мм, зазор между пластинами 1 мм, диапазон угловых скоростей вращения от 10 до 100 об./мин. Вискозиметр калибровали по глицерину [17] и определяли поправочный коэффициент, учитывающий конструкционные особенности ячейки.

Стеклование исследуемых образцов полученной ионной жидкости исследовали методом DSC на дифференциальном сканирующем калориметре 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. Капсула подготавливалась по стандартной методике непосредственно перед каждым измерением.

Проводимость низкотемпературного расплава BMImBr–AgBr определяли при $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ при помощи измерителя иммитанса E7-20 в герметично закрытой термостатируемой кондуктометрической ячейке с гладкими платиновыми электродами. Измерения проводили в диапазоне частот переменного тока $f = 1–20$ кГц по методике [18] с последующей экстраполяцией проводимости G на бесконечно большую частоту в координатах $G–1/f$. Постоянную кондуктометрической ячейки определяли с использованием 0.01 н. раствора KCl [19], электропроводность которого сопоставима с электропроводностью исследуемой ионной жидкости.

Характеристики ИК-спектра пропускания (3500–2500 см^{–1}) ионных жидкостей BMImBr–AgBr и BMImBr

ν , см ^{–1}		Атомная группа	Связь	ν , см ^{–1} [20]
BMImBr–AgBr	BMImBr [15]			
3473 (ν_s)	3442	H ₂ O	O–H	3500–3200
2958 (ν_{as})	2960	–CH ₃	C–H	2975–2950
2872 (ν_s)	2873			2885–2860
2933 (ν_{as})	2929	–CH ₂ –	C–H	2940–2915
2871 (ν_s)	2873			2870–2845
2733	2733	N–CH ₃	C–H	2820–2730
3137 (ν)	3143	–CH _{аром}	C–H	3095–3010
3087 (ν)	3082			3000–3100

Обозначения: ν_s — симметричные и ν_{as} — асимметричные валентные колебания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные характеристики. В таблице приведены данные ИК-фурье-спектра пропускания ионной жидкости BMImBr–AgBr ($x = 0.188$) в области частот 4000–2500 см^{–1} (спектры пропускания ИЖ другого состава аналогичны). Положения полос отнесены к колебаниям атомных групп согласно [20]. Сравнение со спектром исходного BMImBr [15] показывает, что введение AgBr приводит к батохромному смещению характеристического минимума 3143 см^{–1}, отвечающего за водородную связь C2-атома гетероцикла с Br[–]. Очевидно, взаимодействие солей протекает по бромид-иону через образование комплексной соли [BMImBr · (AgBr)].

Плотность. Проведенные исследования показали, что плотность (ρ) растворов AgBr в BMImBr линейно возрастает по мере увеличения концентрации соли серебра. Полученная зависимость ρ от мольной доли AgBr при 20°C аппроксимируется линейной зависимостью: $\rho = 1.300 + 1.098x$ ($r = 0.998$).

Согласно литературным данным, плотность не является свойством, в достаточной мере чувствительным к слабым химическим взаимодействиям в расплаве, для их выявления обычно рассматривают зависимости температурный коэффициент плотности ($\Delta\rho/\Delta t$) — состав [13]. Такая зависимость, полученная нами для системы AgBr–BMImBr, имеет экстремум при $x \sim 0.13$ (рис. 1).

Измеренные значения плотности растворов AgBr в BMImBr использованы для расчета молярного объема V ($V = (M_1x_1 + M_2x_2)/\rho$, где M_1 и M_2 — молекулярные массы компонентов бинарной системы). На рис. 2 показано, что экспериментально полученная зависимость молярный объем — состав ($V_{\text{мол}}^{\text{эксп}} = 168.4 - 134.2x$, $r = -1$) во всем изученном диапазоне концентраций AgBr имеет положительное отклонение от аддитивности

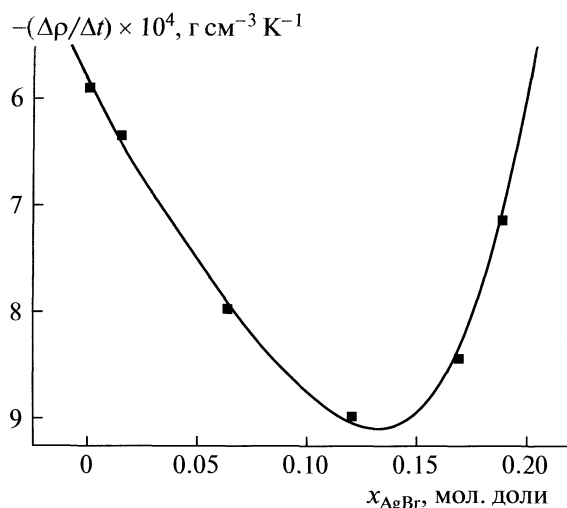


Рис. 1. Зависимость $\Delta\rho/\Delta t$ расплава BMImBr–AgBr от содержания AgBr.

($V_{\text{мол}}^{\text{алл}} = 168.3 - 150.0x$, $r = -0.999$). В последнем случае при расчетах использовали значение плотности кристаллического AgBr, поскольку его температура плавления составляет 424°C [21].

Таким образом, система BMImBr–AgBr показывает концентрационное и температурное изменение плотности, характерное для бинарных расплавов с химическим взаимодействием компонентов [13].

Стеклование. По данным DSC, температура стеклования переохлажденного расплава BMImBr с примесями воды ниже -70°C [15], а смесей

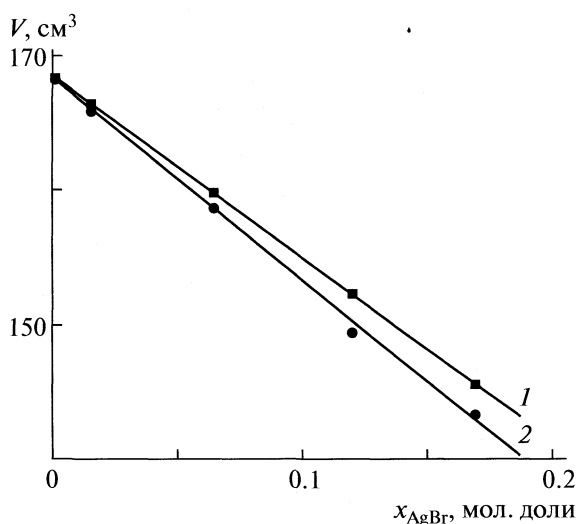


Рис. 2. Зависимости молярного объема бинарного расплава BMImBr–AgBr от содержания AgBr при 20°C , построенные на основе: 1 – экспериментальных значений ρ , 2 – предположений об аддитивности.

BMImBr–AgBr – более положительна и возрастает от -70.2°C до -48.8°C при увеличении содержания AgBr соответственно от 0.078 до 0.220 мол. доли. Согласно [13], повышение температуры замерзания бинарных расплавов свидетельствует о связывании более чем одного галоидного иона расплава-растворителя молекулами растворенной соли с образованием соответствующих комплексных ионов.

Динамическая вязкость и электропроводность. Значения динамической вязкости (η) рассчитаны с учетом поправочного коэффициента [15] как тангенс угла наклона прямой в координатах напряжение сдвига (τ) – скорость сдвига (D) [22]. На рис. 3 показаны зависимости η от D для ионных жидкостей BMImBr–AgBr различного состава. При $x_{\text{AgBr}} < 0.188$ система ведет себя подобно исходному BMImBr и проявляет свойства бенгатовских жидкостей. Для них характерно увеличение вязкости в начальный период, затем, при достижении предела текучести, система ведет себя, как ньютоновская жидкость, и η не зависит от D . При $x_{\text{AgBr}} \geq 0.188$ бинарный расплав BMImBr–AgBr ведет себя подобно BMImBr (с примесью воды 1.78 мас. %) [15], т.е. как высокоструктурированная дилатантная жидкость, при этом η возрастает с увеличением D [23].

Влияние состава (x) на η и удельную электропроводность (χ) исследуемых расплавов BMImBr–AgBr приведено на рис. 4. Как видно, соль-

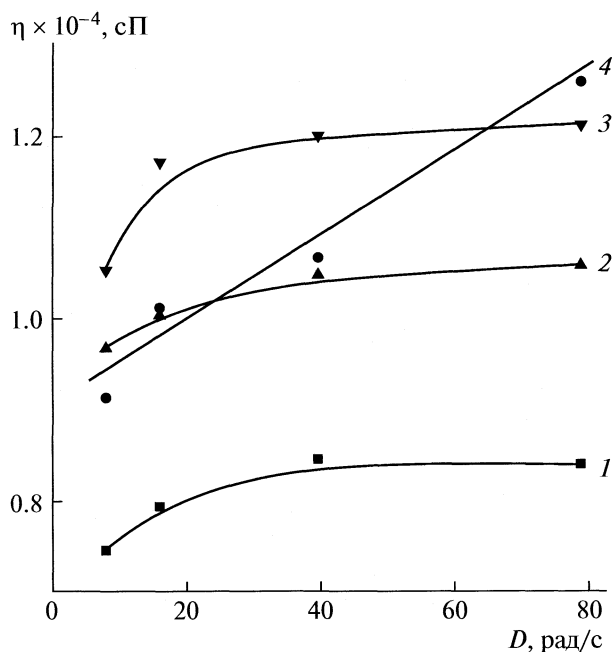


Рис. 3. Зависимости динамической вязкости η от скорости сдвига D в системе BMImBr–AgBr при содержании AgBr, x (мол. доли): 0 (1), 0.120 (2), 0.169 (3), 0.188 (4).

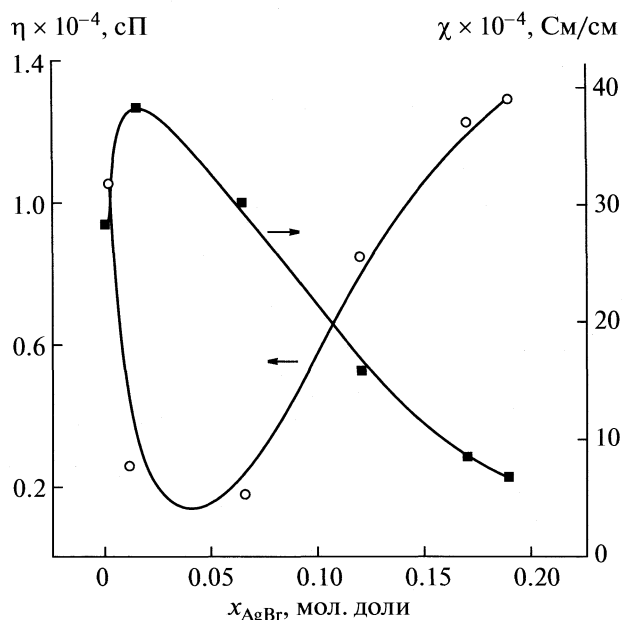


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности χ и динамической вязкости η от соотношения компонентов бинарного расплава BMImBr–AgBr при 20°C.

растворитель (BMImBr) при 20°C менее электропроводна, чем разбавленные растворы AgBr в ней. При данной температуре BMImBr находится в метастабильном состоянии переохлажденного расплава (температура плавления 55°C [15]) с резко сниженной способностью к вязкому течению, в то время как бинарные системы в этих условиях являются жидкостями. Изотерма вязкости в рассматриваемой области составов проходит через минимум. Такое концентрационное поведение вязкости характерно для расплавов солей, находящихся в ассоциированном состоянии, и диссоциирующих при их смешении с другими солями [13]. При повышении содержания AgBr в расплаве величина χ резко снижается, что может быть связано с образованием крупных серебросодержащих комплексных ионов, обладающих низкой подвижностью [14].

Таким образом, экспериментально полученные зависимости “свойство – состав” для низкотемпературной ионной жидкости BMImBr–AgBr имеют вид, характерный для бинарных расплавов с взаимодействием компонентов по типу комплексобразования.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований № 9 ОХНМ РАН “Новые подходы к повышению кор-

розионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности”, проект 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holbrey J.D., Seddon K.R. // Clean Products and Processes. 1999. V. 1. P. 223.
2. Endres F. // Chem. Phys. Chem. 2002. V. 3. P. 144.
3. Scheffler T.R., Hussey C.L., Seddon K.R. et al. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2099.
4. Dai S., Toth L.M., Hayes G.R., Peterson J.R. // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 256. P. 143.
5. Dieter K.M., Dymek C.J., Heimer N.E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2722.
6. Yang J.-Z., Tian P., He L.-L., Xu W.-G. // Fluid Phase Equilibria. 2003. V. 204. P. 295.
7. Csihony S., Mehdi H., Horváth I.T. // Green Chemistry. 2001. V. 3. P. 307.
8. Hsiu S.-I., Huang J.-F., Sun I.-W. et al. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 4367.
9. Matsumoto K., Hagiwara R., Ito Y. // J. Fluorine Chem. 2002. V. 115. P. 133.
10. Dyson P.J. // Trans. Metal. Chem. 2002. V. 27. P. 353.
11. Hasan M., Kozhevnikov I.V., Siddiqui M.H.R. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 795.
12. Hitchcock P.B., Seddon K.R., Welton T. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993. P. 2639.
13. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наук. думка, 1977. 332 с.
14. Строение расплавленных солей / Под ред. Е.А. Укше. М.: Мир, 1966. 432 с.
15. Раменская Л.М., Гришина Е.П., Пименова А.М. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 7. С. 1246.
16. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. М.: Мир, 1973. 717 с.
17. Sedek H., Habez A.M., Khalil F.X. // Electrochim. Acta. 1969. V. 14. P. 1089.
18. Лонатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высш. школа, 1975. 295 с.
19. Pratt K.W., Koch W.F., Wu Y.C. et al. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 11. P. 1783.
20. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 220 с.
21. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
22. Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др. Экспериментальные методы химии растворов. Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и др. методы. М.: Наука, 1997. 351 с.
23. Практикум по коллоидной химии / Под. ред. И.С. Лаврова. М.: Высш. школа, 1983. 216 с.

ION–SOLVENT AND ION–ION INTERACTIONS OF PHOSPHOMOLYBDIC ACID IN AQUEOUS SOLUTION OF CATECHOL AT 298.15, 308.15 AND 318.15K

© 2009 M. N. Roy, R. S. Sah, P. Pradhan, and P. K. Roy

Department of Chemistry, North Bengal University, Darjeeling-734013, India

E-mail: mahendraroy2002@yahoo.co.in

Received 22 July 2008

Abstract – Apparent molar volume (V_ϕ) and viscosity B -coefficients were measured for phosphomolybdic acid in aqueous solution of catechol from solution density (ρ) and viscosity (η) at 298.15, 308.15 and 318.15K at various solute concentrations. The experimental density data were evaluated by Masson equation and the derived data were interpreted in terms of ion–solvent and ion–ion interactions. The viscosity data have been analyzed using Jones–Dole equation and the derived parameters, B and A , have been interpreted in terms of ion–solvent and ion–ion interactions respectively. The structure-making or breaking capacity of the solute under investigation has been discussed in terms of sign of $(\delta^2 V_\phi / \delta T^2)_p$. The activation parameters of viscous flow were determined and discussed by application of transition state theory.

INTRODUCTION

Studies on densities (ρ) and viscosities (η) of solutions are of great importance in characterizing the properties and structural aspects of solutions. Hence studies on the limiting apparent molar volume and viscosity B -coefficients of electrolyte provide us valuable information regarding ion–ion, ion–solvent and solvent–solvent interactions [1–3]. It has been found by a number of workers [4–6] that the addition of a solute could either make or break the structure of a liquid. As the viscosity of a liquid depends on the intermolecular forces, the structural aspects of the liquid can be inferred from the viscosity of solutions at various solute concentrations and temperature.

In this paper we have attempted to report the limiting apparent molar volume (V_ϕ°), experimental slopes (S_v^*) and viscosity B -coefficients for phosphomolybdic acid in aqueous catechol solution at 298.15, 308.15 and 318.15K. Phosphomolybdic acid is widely used to stain connective tissues by dyes. It has been found that phosphomolybdic acid forms salts with connective tissues containing basic groups and hence the polyvalent phosphomolybdic acid appears to form a bridge between the basic group of the substrate and the basic group of the dye. In other words, addition of phosphomolybdic acid to connective tissues changes its acidophilia to basophilia. Phosphomolybdic acid not only yields an intense staining of connective tissue fibers by dyes with basic groups but also reduces the staining of cytoplasm, thus producing a specific staining of connective tissue fiber [7].

EXPERIMENTAL

Commercial sample of catechol was purified by repeated crystallization from mixture of chloroform–methanol. The sample was dissolved in chloroform in hot condition, filtered and to the filtrate dried and distilled methanol was added drop wise. Fine plate like crystal separated and was recovered by rapid filtration and ready for use. Phosphomolybdic acid of analytical grade was purchased from Thomas Baker and was used without further purification. Doubly distilled, degassed and deionised water with a specific conductance of $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ was used for all measurements. Experimental values of viscosity (η), density (ρ) and pH are listed in Table 1.

Table 1. Experimental value of density (ρ , kg m^{-3}) and viscosity (η , mPa s) of aqueous catechol mixtures at different temperatures

T , K	$\rho \times 10^{-3}$, kg m^{-3}	η , mPa s	pH
0.05 M			
298.15	0.99650	0.9003	6.16
308.15	0.99371	0.7350	5.31
318.15	0.99222	0.6135	
0.1 M			
298.15	0.99797	0.9132	4.20
308.15	0.99509	0.7475	4.16
318.15	0.99303	0.6375	4.13
0.15 M			
298.15	0.99910	0.9227	3.97
308.15	0.99621	0.7602	3.89
318.15	0.99429	0.6528	3.82

Densities (ρ) were measured with an Ostwald–Sprengel type pycnometer having a bulb volume of about 25 cm³ and an internal diameter of about 0.1 cm. The measurements were done in a thermostat bath controlled to ± 0.01 K. the viscosity (η) was measured by means of suspended Ubbelohde type viscometer, calibrated at 298.15 K with triply distilled water and purified methanol using density and viscosity values from literature. The flow times were accurate to ± 0.1 s, and the uncertainty in the viscosity measurements was $\pm 2 \times 10^{-4}$ mPa s. The mixtures were prepared by mixing known volume of pure liquids in airtight-stopper bottles and each solution thus prepared was distributed into three recipients to perform all the measurements in triplicate, with the aim of determining possible dispersion of the results obtained. Adequate precautions were taken to minimize evaporation losses during the actual measurements. The reproducibility in mole fractions was within ± 0.0002 units. The mass measurements were done on a Mettler AG-285 electronic balance with a precision of ± 0.01 mg. The precision of density measurements was $\pm 3 \times 10^{-4}$ g cm⁻³. Viscosity of the solution, η , is given by the following equation:

$$\eta = (Kt - L/t)\rho, \quad (1)$$

where K and L are the viscometer constants and t and ρ are the efflux time of flow in seconds and the density of the experimental liquid, respectively. The uncertainty in viscosity measurements is within ± 0.003 mPa s.

Details of the methods and techniques of density and viscosity measurements have been described elsewhere [8–11]. The electrolyte solutions studied here were prepared by mass and the conversion of molality in molarity was accomplished [3] using experimental density values. The experimental values of concentrations (c), densities (ρ), viscosities (η), and derived parameters at various temperatures are reported in Table 2.

RESULTS AND DISCUSSION

The apparent molar volumes (V_ϕ) were determined from the solution densities using the following equation [3]:

$$V_\phi^\circ = M/\rho_0 - 1000(\rho - \rho_0)/c\rho_0, \quad (2)$$

where M is the molar mass of the solute, c is the molarity of the solution; ρ_0 and ρ are the densities of the solvent and the solution respectively. The limiting apparent molar volumes V_ϕ° was calculated using a least-square treatment to the plots of V_ϕ versus $c^{1/2}$ using the following Masson equation [12].

$$V_\phi = V_\phi^\circ + S_v^* c^{1/2}, \quad (3)$$

where V_ϕ° is the partial molar volume at infinite dilution and S_v^* the experimental slope. The plots of V_ϕ against square root of molar concentration ($c^{1/2}$) were

found to be linear with negative slopes. Values of V_ϕ° and S_v^* are reported in Table 3.

As the systems under study are characterized by hydrogen bonding, the ion–solvent and ion–ion interactions can be interpreted in terms of structural changes which arise due to hydrogen bonding between various components of the solvent and solution systems. V_ϕ° can be used to interpret ion–solvent interactions. Table 3 reveals that V_ϕ° values are positive and increases with rise in temperature and decreases with increase in the amount of catechol in the solvent mixture. This indicates the presence of strong ion–solvent interactions and these interactions are strengthened with rise in temperature and weakened with an increase in the amount of catechol in the solvent mixture under study, suggesting larger electrostriction at higher temperature and in lower amount of catechol in the mixture. Similar results were obtained for some 1:1 electrolytes in aqueous DMF [13] and aqueous THF [14].

It is evident from Table 3 that the S_v^* values are negative at all temperatures for aqueous mixtures of catechol. Furthermore S_v^* values decreases with the increase of experimental temperature which may be attributed to more violent thermal agitation at higher temperatures, resulting in diminishing the force of ion–ion interactions (ionic dissociation) [15]. A quantitative comparison of the magnitude of values shows that V_ϕ° values are much greater in magnitude than those of S_v^* for all the solutions. This suggests that ion–solvent interactions dominate over ion–ion interactions in all the solutions and at all experimental temperatures.

The variation of V_ϕ° with temperature of phosphomolybdic acid in solvent mixture follows the polynomial,

$$V_\phi^\circ = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (4)$$

over the temperature range under study where T is the temperature in K. Values of coefficients of the above equation for phosphomolybdic acid in aqueous catechol mixtures are reported in Table 4.

The apparent molar expansibilities (ϕ_E°) can be obtained by the following equation:

$$\phi_E^\circ = (\delta V_\phi^\circ / \delta T)_p = a_0 + 2a_2 T. \quad (5)$$

The values ϕ_E° of for different solutions of the studied electrolytes at 298.15, 308.15 and 318.15 K are reported in Table 5. Table 5 reveals that ϕ_E° value increases as concentration increases up to 0.05 mol dm⁻³ of catechol mixtures but thereafter ϕ_E° value decreases slightly with increasing temperature. This fact may be attributed to gradual disappearance of caging or pack-

Table 2. Concentration (c), density (ρ), viscosity (η), apparent molar volume (V_ϕ), $(\eta/\eta_0 - 1)/c^{1/2}$ and pH of phosphomolybdic acid in different aqueous catechol mixtures at different temperatures (c_c is concentration of catechol in aqueous solution)

c , mol dm ⁻³	$\rho \times 10^{-3}$, kg m ⁻³	η , mPa s	$V_\phi \times 10^6$, m ³ mol ⁻¹	$(\eta/\eta_0 - 1)/c^{1/2}$	pH
$c_c = 0$, 298.15 K					
0.0025	1.0003	0.8970	963.4739	0.0754	2.56
0.0050	1.0042	0.9013	807.3489	0.1213	2.29
0.0074	1.0085	0.9059	709.8034	0.1585	2.13
0.0099	1.0125	0.9099	693.5894	0.1829	1.99
0.0124	1.0169	0.9146	649.6547	0.2107	1.91
0.0154	1.0223	0.9205	593.0401	0.2432	1.83
$c_c = 0$, 308.15 K					
0.0025	0.9972	0.7234	980.4210	0.0260	2.50
0.0049	1.0008	0.7275	880.5810	0.0980	2.20
0.0074	1.0048	0.7318	803.2913	0.1500	2.02
0.0098	1.0091	0.7365	725.1210	0.1961	1.89
0.0123	1.0135	0.7404	677.6658	0.2239	1.80
0.0151	1.0189	0.7454	617.4291	0.2571	1.72
$c_c = 0$, 318.15 K					
0.0024	0.9949	0.6042	1117.8019	0.2110	2.40
0.0049	0.9989	0.6170	874.4041	0.4530	2.08
0.0073	1.0032	0.6280	745.7746	0.5860	1.90
0.0098	1.0072	0.6378	717.0760	0.6720	1.79
0.0122	1.0114	0.6469	678.2216	0.7400	1.69
0.0151	1.0169	0.6583	614.9841	0.8200	1.59
$c_c = 0.05$ M, 298.15 K					
0.0024	1.0007	0.9071	504.8713	0.0860	2.73
0.0048	1.0053	0.9116	431.7338	0.1330	2.36
0.0076	1.0107	0.9162	391.3216	0.1637	2.14
0.0101	1.0156	0.9190	365.7746	0.1727	2.03
0.0125	1.0205	0.9229	339.9873	0.1940	1.92
0.0149	1.0252	0.9270	329.7652	0.2145	1.83
$c_c = 0.05$ M, 308.15 K					
0.0024	0.9978	0.7396	530.2752	0.1280	2.66
0.0048	1.0023	0.7458	472.4611	0.2130	2.29
0.0076	1.0075	0.7516	434.2549	0.2600	2.08
0.0101	1.0123	0.7569	412.4919	0.2970	1.98
0.0125	1.0170	0.7604	387.1231	0.3100	1.85
0.0148	1.0217	0.7663	373.6044	0.3492	1.77
$c_c = 0.05$ M, 318.15 K					
0.0024	0.9962	0.6217	569.2613	0.2750	2.58
0.0048	1.0004	0.6307	518.5812	0.4060	2.22
0.0076	1.0055	0.6421	484.1216	0.5364	1.99
0.0102	1.0094	0.6514	458.6212	0.6171	1.91
0.0126	1.0132	0.6583	424.2826	0.6560	1.83
0.0150	1.0174	0.6657	411.1519	0.7000	1.73

Table 2. (Contd.)

c , mol dm ⁻³	$\rho \times 10^{-3}$, kg m ⁻³	η , mPa s	$V_{\phi} \times 10^6$, m ³ mol ⁻¹	$(\eta/\eta_0 - 1)/c^{1/2}$	pH
$c_c = 0.1$ M, 298.15 K					
0.0024	1.0022	0.9199	510.1307	0.1490	2.53
0.0048	1.0065	0.9254	491.9397	0.1930	2.26
0.0076	1.0116	0.9306	471.7912	0.2180	2.09
0.0101	1.0162	0.9343	456.3825	0.2300	1.99
0.0125	1.0207	0.9375	440.5892	0.2380	1.91
0.0149	1.0253	0.9411	423.4132	0.2500	1.85
$c_c = 0.1$ M, 308.15 K					
0.0024	0.9992	0.7524	562.0561	0.1340	2.58
0.0048	1.0034	0.7577	526.5677	0.1970	2.24
0.0076	1.0084	0.7634	501.1550	0.2440	2.04
0.0101	1.0130	0.7682	487.9350	0.2762	1.94
0.0125	1.0173	0.7716	476.8405	0.2881	1.83
0.0149	1.0219	0.7752	460.9899	0.3040	1.75
$c_c = 0.1$ M, 318.15 K					
0.0024	0.9970	0.6441	600.0121	0.2020	2.42
0.0048	1.0011	0.6518	572.6434	0.3230	2.14
0.0076	1.0060	0.6604	551.5000	0.4120	1.94
0.0101	1.0104	0.6662	533.7240	0.4480	1.85
0.0125	1.0148	0.6731	514.6262	0.5000	1.75
0.0150	1.0192	0.6806	498.5364	0.5540	1.70
$c_c = 0.15$ M, 298.15 K					
0.0024	1.0034	0.9309	480.5001	0.1820	2.52
0.0050	1.0081	0.9354	462.5995	0.1940	2.25
0.0076	1.0128	0.9400	458.5057	0.2150	2.09
0.0102	1.0174	0.9434	445.8924	0.2230	1.97
0.0125	1.0217	0.9474	439.3518	0.2402	1.88
0.0151	1.0265	0.9512	428.7236	0.2520	1.81
$c_c = 0.15$ M, 308.15 K					
0.0024	1.0002	0.7644	576.6336	0.1140	2.45
0.0050	1.0047	0.7673	560.6523	0.1320	2.16
0.0076	1.0092	0.771	548.4545	0.1630	1.99
0.0102	1.0135	0.7737	537.4861	0.1767	1.87
0.0125	1.0175	0.7770	535.1857	0.1990	1.78
0.0151	1.0221	0.7807	524.5887	0.2208	1.70
$c_c = 0.15$ M, 318.15 K					
0.0024	0.9983	0.1040	592.5463	0.1040	2.40
0.0050	1.0027	0.1450	565.5505	0.1450	2.09
0.0076	1.0072	0.1700	550.8687	0.1700	1.89
0.0102	1.0116	0.1960	540.2304	0.1960	1.79
0.0125	1.0156	0.2270	533.9527	0.2270	1.70
0.0151	1.0204	0.2490	513.5327	0.2490	1.62

Table 3. Limiting apparent molar volumes (V_{ϕ}°) and experimental slopes (S_v^*) for phosphomolybdic acid at different temperatures (c_c is concentration of catechol in aqueous solution)

$c_c, \text{mol dm}^{-3}$	$V_{\phi}^{\circ} \times 10^6, \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$			$-S_v^* \times 10^6, \text{m}^3 \text{mol}^{-3/2} \text{dm}^{3/2}$		
	298.15 K	308.15 K	318.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.00	1163.5	1227.3	1368.4	4757.8	4980.3	6440.7
0.05	607.33	626.22	673.7	2372.1	2128.5	2185.7
0.1	571.38	622.56	668.44	1174.5	1335.1	1371.7
0.15	513.4	609.94	639.48	674.12	697.1	1000.7

ing effect [15, 16] in the ternary solutions. During the past few years it has been emphasized by a number of workers that S_v^* is not the sole criterion for determining the structure-making or breaking tendency of any solute. According to Helper [17] the sign of $(\delta\phi_E^{\circ}/\delta T)_p$ is a better criterion in characterizing the long-range structure-making and breaking ability of the solutes in solution. The general thermodynamic expression used is as follows

$$(\delta\phi_E^{\circ}/\delta T)_p = 2a_2. \quad (6)$$

If the sign of $(\delta\phi_E^{\circ}/\delta T)_p$ is positive or small negative [18] the solute is a structure maker otherwise it is a structure breaker. As is evident from Table 5, phosphomolybdic acid predominately acts as a structure maker and its structure making ability decreases to some extent as the molarity of catechol increases in the solvent mixture. A similar result was observed in the study of nicotinamide in aqueous tetrabutylammonium bromide solution [19]. The small negative values of $(\delta\phi_E^{\circ}/\delta T)_p$ at 0.1 and 0.15 mol dm⁻³ aqueous catechol solution are probably due to higher structure promoting ability of catechol than phosphomolybdic acid with comparatively higher V_{ϕ}° value in aqueous solu-

tion [20] originating from hydrophobic hydration with greater degree of hydrogen bonding than the bulk water [21].

Partial molar volume ΔV_{ϕ}° of transfer from water to different aqueous catechol solution has been determined using the following relation [22, 23]

$$\Delta V_{\phi}^{\circ} = V_{\phi}^{\circ}(\text{aqueous catechol solution}) - V_{\phi}^{\circ}(\text{water}). \quad (7)$$

The V_{ϕ}° value is independent from solute-solute interaction and provides information regarding solute and co-solute interaction [22]. Table 3 shows that the values of V_{ϕ}° is positive at all experimental temperatures and increases with the concentration of catechol in the ternary mixture. The concentration dependence of the thermodynamic properties of the solute in aqueous solution can be explained in terms of overlap of hydration co-sphere. According to the co-sphere model as developed by Friedman and Krishnan [24], the effect of the overlap of hydration co-sphere is destructive. The overlap of hydration co-spheres of two ionic species results in an increase in volume but that of hydration co-sphere of hydrophobic-hydrophobic group and ion-hydrophobic group results in a net volume decrease. The positive value of ΔV_{ϕ}° indicate that hydrophobic-hydrophobic and ion-hydrophobic group interaction are predominant and the overall effect of the hydration co-sphere of phosphomolybdic acid and catechol reduce the effect of electrostriction of water by phosphomolybdic acid molecule and these effect increases with the molarity of catechol in the ternary mixture as shown in the Fig. 1 (ΔV_{ϕ}° vs. molarity of catechol in solution). In addition, standard partial molar volume of the solute has been explained by a simple model [25, 26].

$$V_{\phi}^{\circ} = V_{\phi\text{vw}} + V_{\phi\text{void}} - V_{\phi\text{es}}, \quad (8)$$

where $V_{\phi\text{vw}}$ is the vander wall volume, $V_{\phi\text{void}}$ is the volume associated with void or empty space and $V_{\phi\text{es}}$ the shrinkage volume due to electrostriction. Considering the $V_{\phi\text{vw}}$ and $V_{\phi\text{void}}$ have the same magnitude in water

Table 4. Values of the coefficients of equation (4) for phosphomolybdic acid in different aqueous catechol mixtures

$c_c, \text{mol dm}^{-3}$	$a_0, \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$a_1, \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$a_2, \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$
0.00	34772.46	-227.96	0.3865
0.05	13182.24	-84.81	0.1430
0.1	-3389.23	21.18	-0.0265
0.15	-33143.04	212.76	-0.3350

and in aqueous catechol solution for the same solute [27]. The increase in V_{ϕ}° values and the concomitant positive ΔV_{ϕ}° can be attributed to the decrease in shrinkage volume of water by phosphomolybdic acid in presence of catechol. This fact suggests that catechol has a dehydrating effect on the hydrated phosphomolybdic acid.

The viscosity data of aqueous and aqueous catechol solution have been analyzed using Jones–Dole [28] equation:

$$(\eta/\eta_0 - 1)/c^{1/2} = A + Bc^{1/2}, \quad (9)$$

where η_0 and η are the viscosities of the solvent–solvent mixtures and solution respectively. A and B are the constants estimated by a least-squares method and are reported in Table 6. From the table it is evident that the values of the A coefficient are either negative or very small positive for all the solutions under investigation at all experimental temperatures. These results indicate the presence of very weak ion–ion interactions and these interactions further decrease with the rise of experimental temperatures and increase with an increase of catechol in the mixture.

The effects of ion–solvent interactions on the solution viscosity can be inferred from the B -coefficient [29, 30]. The viscosity B -coefficient is a valuable tool to provide information concerning the solvation of the solutes and their effects on the structure of the solvent. From table 6 it is evident that the values of the B -coefficient of phosphomolybdic acid in the studied solvent systems are positive, thereby suggesting the presence of strong ion – solvent interactions, and these types of interactions are strengthened with a rise in temperature and weakened with an increase of catechol in the mixture. These conclusions are in excellent agreement with those drawn from V_{ϕ}° values discussed earlier.

Viscosity B -coefficient of transfer (ΔB) from water to different aqueous catechol solutions have been determined using the relation [22, 23]

Table 5. Limiting partial molar expansibilities for phosphomolybdic acid in different aqueous catechol mixtures at different temperatures

c_c , mol dm ³	ϕ_E° m ³ mol ^{−1} K ^{−1}			$(\delta\phi_E^{\circ}/\delta T)_P$, dm ³ mol ^{−1} K ^{−2}
	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
0.00	2.5100	10.2400	17.97	0.7730
0.05	0.4590	3.3190	6.1790	0.2860
0.1	5.3884	4.8531	4.3231	−0.0530
0.15	13.0040	6.3040	0.3960	−0.6700

$$\Delta B = B(\text{aqueous catechol solution}) - B(\text{water}). \quad (10)$$

The ΔB values as shown in Table 7 and depicted graphically in Fig. 2 (ΔB vs. molarity of catechol in solution) as a function of molarity of catechol in solution at the experimental temperature supports the result obtained from ΔV_{ϕ}° as discussed above.

The viscosity data have also been analyzed on the basis of transition state theory of relative viscosity of solutes as suggested by Feakings et al [31] using the following equation:

$$\Delta\mu_2^{0\neq} = \Delta\mu_1^{0\neq} + (1000B + \bar{V}_2^0 - \bar{V}_1^0)RT/\bar{V}_1^0, \quad (11)$$

where $\bar{V}_1^0$ and $\bar{V}_2^0$ are the partial molar volumes of the solvent and the solute respectively. The contribution per mole of the solute to the free energy of activation of viscous flow ($\Delta\mu_2^{0\neq}$) of the solutions was determined from the above relation and are listed in Table 8. The free energy of activation of viscous flow of the pure solvent ($\Delta\mu_1^{0\neq}$) is given by the relation:

$$\Delta\mu_1^{0\neq} = \Delta G_1^{0\neq} = RT\ln(\eta_0\bar{V}_1^0)/hN, \quad (12)$$

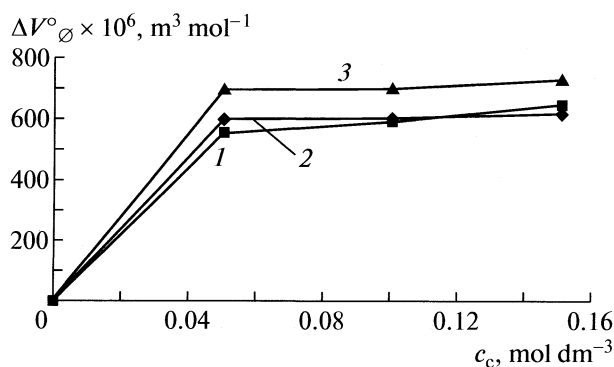


Fig. 1. Plots of partial molar volume (ΔV_{ϕ}°) against molarity for the transfer from water to different aqueous catechol solutions for phosphomolybdic acid at different temperatures: (1) 298.15, (2) 308.15, (3) 318.15 K.

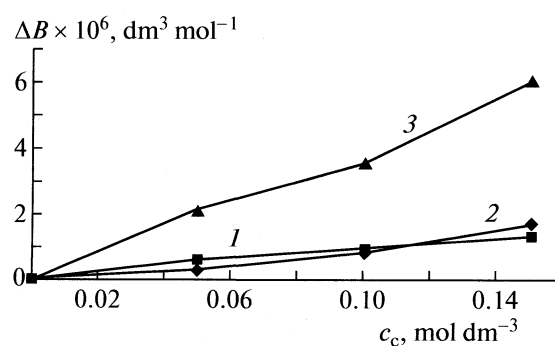


Fig. 2. Plots of partial molar volume (ΔB) against molarity for the transfer from water to different aqueous catechol solutions for phosphomolybdic acid at different temperatures: (1) 298.15, (2) 308.15, (3) 318.15 K.

Table 6. Values of A and B coefficients for phosphomolybdic acid in different aqueous catechol mixtures at different temperatures

$c_c, \text{mol dm}^{-3}$	$A, \text{dm}^{3/2} \text{mol}^{-1/2}$			$B, \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$		
	298.15 K	308.15 K	318.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.00	−0.0363	−0.1251	−0.1438	2.2454	3.1624	8.0839
0.05	0.011	0.0010	−0.0025	1.663	2.8785	5.9650
0.1	0.0941	0.0307	0.0010	1.3220	2.3322	4.5261
0.15	0.1301	0.0355	0.0048	0.9717	1.4666	1.9682

where N is the Avogadro's number and the other symbols have their usual significance. The values of $\Delta\mu_2^{0\neq}$ and $\Delta\mu_1^{0\neq}$ are reported in Table 8. From Table 8 it is evident that $\Delta\mu_1^{0\neq}$ is practically constant at all the solvent composition and temperature, implying that

Table 7. Partial molar volumes V_ϕ° ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) and viscosity B -coefficients ΔB ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$) of transfer from water to different aqueous catechol solutions for phosphomolybdic acid at different temperatures

$c_c, \text{mol dm}^{-3}$	$V_\phi^\circ \times 10^6$	$\Delta V_\phi^\circ \times 10^6$	$B \times 10^6$	$\Delta B \times 10^6$
298.15 K				
0.00	1163.5	0.00	2.2454	0.00
0.05	607.33	556.17	1.663	0.5824
0.10	571.38	592.12	1.3220	0.9234
0.15	513.4	650.1	0.9717	1.2737
308.15 K				
0.00	1227.3	0.00	3.1624	0.00
0.05	626.22	601.08	2.8785	0.2839
0.10	622.56	604.74	2.3322	0.8302
0.15	609.94	617.36	1.4666	1.6958
318.15 K				
0.00	1368.4	0.00	8.0839	0.00
0.05	673.7	694.70	5.956	2.1279
0.10	668.44	699.96	4.5261	3.5578
0.15	639.48	728.92	1.9682	6.1157

$\Delta\mu_2^{0\neq}$ is mainly dependent on the viscosity B -coefficients and $(\bar{V}_2^0 - \bar{V}_1^0)$ terms. Also $\Delta\mu_2^{0\neq}$ values were found to be positive at all experimental temperatures and this suggests that the process of viscous flow becomes difficult as the temperature and molarity of catechol in solution increases. Hence the formation of transition becomes less favorable [31]. According to Feakins et al., $\Delta\mu_2^{0\neq} > \Delta\mu_1^{0\neq}$ for electrolytes having positive B -coefficients, this indicates a stronger ion–solvent interactions, thereby suggesting that the formation of transition state is accompanied by the rupture and distortion of the intermolecular forces in solvent structure [32]. The greater values of $\Delta\mu_2^{0\neq}$ supports the increased structure making tendency of the solute as discussed earlier. The entropy of activation for solutions has been calculated using the following relation [31]:

$$\Delta S_2^{0\neq} = -d(\Delta\mu_2^{0\neq})/dT, \quad (13)$$

where $\Delta S_2^{0\neq}$ has been determined from the negative slope of the plots of $\Delta\mu_2^{0\neq}$ against T by using a least square treatment.

The activation enthalpy ($\Delta H_2^{0\neq}$) has been calculated using the relation [31]:

$$\Delta H_2^{0\neq} = \Delta\mu_2^{0\neq} + T\Delta S_2^{0\neq}. \quad (14)$$

The values of $\Delta S_2^{0\neq}$ and $\Delta H_2^{0\neq}$ are listed in Table 8 and they are found to be negative for all the solutions and at all experimental temperatures suggesting that the transition state is associated with bond formation and increase in order. Although a detailed mechanism for this cannot be easily advanced, it may be suggested that the slip-plane is in the disordered state [31, 33].

Table 8. Values of $\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0$ ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$), $\Delta\mu_1^{0\neq}$, $\Delta\mu_2^{0\neq}$, $T\Delta S_2^{0\neq}$ and $\Delta H_2^{0\neq}$ (kJ mol^{-1}) for phosphomolybdic acid in different aqueous catechol mixtures at different temperatures

Parameter	298.15 K	308.15 K	318.15 K
$c_c = 0$			
$(\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0) \times 10^6$	1145.43	1209.17	1350.24
$\Delta\mu_1^{0\neq}$	60.82	62.86	64.90
$\Delta\mu_2^{0\neq}$	465.134	617.891	1373.86
$-T\Delta S_2^{0\neq}$	13546.71	14001.1	14455.5
$-\Delta H_2^{0\neq} \times 10^3$	13081.609	13383.21	13081.60
$c_c = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$			
$(\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0) \times 10^6$	589.10	607.89	655.32
$\Delta\mu_1^{0\neq}$	60.84	62.89	64.93
$\Delta\mu_2^{0\neq}$	222.02	317.90	349.47
$-T\Delta S_2^{0\neq}$	1899.99	1963.72	2027.44
$-\Delta H_2^{0\neq} \times 10^3$	1677.97	1645.81	1677.97
$c_c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$			
$(\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0) \times 10^6$	553.12	604.20	650.00
$\Delta\mu_1^{0\neq}$	60.85	62.90	64.94
$\Delta\mu_2^{0\neq}$	187.13	228.51	257.89
$-T\Delta S_2^{0\neq}$	1054.85	1090.23	1125.61
$-\Delta H_2^{0\neq} \times 10^3$	867.72	861.72	867.72
$c_c = 0.15 \text{ mol dm}^{-3}$			
$(\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0) \times 10^6$	495.10	591.54	621.00
$\Delta\mu_1^{0\neq}$	60.86	62.90	64.96
$\Delta\mu_2^{0\neq}$	88.55	147.27	177.11
$-T\Delta S_2^{0\neq}$	1320.21	1364.49	1408.77
$-\Delta H_2^{0\neq} \times 10^3$	1231.66	1217.22	1231.66

CONCLUSION

The values of apparent molar volume (V_ϕ^0) and viscosity B -coefficients for phosphomolybdic acid indicate the presence of strong solute-solvent interactions and these interactions are further strengthened at higher temperature and higher molarity of catechol in the ternary solutions. Also phosphomolybdic acid acts as a water-structure promoter due to hydrophobic hydration in the presence of catechol and catechol has a dehydration effect on the hydrated phosphomolybdic acid.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Departmental Special Assistance Scheme under the University Grants Commission, New Delhi (No. 540 / 6 / DRS / 2002, SAP-1) for financial support.

REFERENCES

1. J. M. McDowall, C. A. Vincent, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. **70**, 1862 (1974).
2. M. R. J. Deck, K. J. Bird, A. J. Parker. Aust. J. Chem. **28**, 955 (1975).
3. M. N. Roy, B. Sinha, R. Dey, A. Sinha. Int. J. Thermodynamics. **26**, 1549 (2005).
4. R. H. Stokes, R. Mills, Int. Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics (1965). P. 3.
5. P. S. Nikam, Hasan, Mehdi, J. Chem. Eng. Data. **33**, 165 (1988).
6. D. Nandi, M. N. Roy, D. K. Hazra, J. Indian. Chem. Soc. **70**, 305 (1993).
7. Holde Puchtler and H. Isler, Department of Anatomy, McGill University, Montreal, Canada, 21st Jan (1958).
8. M. N. Roy, A. Sinha, B. Sinha, J. Solution. Chem. **34**, 1311 (2005).
9. M. N. Roy, B. Sinha, V. K. Dakua, J. Chem. Eng. Data **51**, 590 (2006).
10. M. N. Roy, A. Sinha, Fluid Phase Equilibria **243**, 133 (2006).
11. M. N. Roy, M. Das. Russian. J. Phys. Chem. **80**, S163 (2006).
12. D. O. Masson, Phil. Mag. **8**, 218 (1929).
13. E. Garland-Paneda, C. Yanes, J. J. Calventa, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **94**, 573 (1994).
14. M. N. Roy, A. Jha, R. Dey, J. Chem. Eng. Data. **46**, 1247 (2001).
15. F. J. Millero, Structure and Transport Process in Water and Aqueous Solutions (R.A. Horne, New York) (1972).
16. M. L. Parmar, D. S. Banyal, Indian. J. Chem. **44A**, 1582 (2005).
17. L. G. Hepler, Can. J. Chem. **47**, 4617 (1969).
18. B. K. Sarkar, B. Sinha, M. N. Roy, Russian. J. Phys. Chem. (In press).
19. B. Sinha, B. K. Sarkar, M. N. Roy, J. Chem. Thermodynamics **40**, 394 (2008).
20. L. H. Blanco, E. F. Vargas, J. Solution. Chem. **35**, 21 (2006).

21. W. Y. Wen, in: R. A. Horne (Ed). Water and Aqueous Solution. Wiley-Intersciences, New York p. 613 (1972).
22. K. Belibagli, E. Agranci. J. Solution. Chem. **19**, 867 (1990).
23. C. Zhao, P. Ma, J. Li, J. Chem. Thermodynamics. **37**, 37 (2005).
24. H. L. Friedman, C. V. Krishnan // F. Franks (Ed). Water, A Comprehensive Treatise, Vol. 3, Plenum Press, New York. Chapter 1 (1973).
25. R. K. Wadi, P. Ramasami. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 243 (1997).
26. R. Bhat, J. C. Ahliwalia, J. Phys. Chem. **89**, 1099 (1985).
27. A. K. Mishra, J. C. Ahliwalia, J. Chem. Soc. Faraday Trans I. **77**, 1469 (1981).
28. G. Jones, M. Dole, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2950 (1929).
29. F. J. Millero, Chem. Rev. **71**, 147 (1971).
30. F. J. Millero, A. Losurdo, C. Shin. J. Phys. Chem. **82**, (1978) 784.
31. D. Feakins, D. J. Freemantle, K. G. Lawrence, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. **70**, 795 (1974).
32. B. Samantaray, S. Mishra, U. N. Dash, J. Teach. Res. Chem. **11**, 87 (2005).
33. Mithlesh, M. Singh, J. Indian. Chem. Soc. **83**, 803 (2000).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.15:544.016.4:544.344.013/014

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ИОДИД КАЛИЯ–ВОДА–ЭТАНОЛ И ИОД–ВОДА–ЭТАНОЛ ПРИ 25°C

© 2009 г. Т. М. Варламова, Е. М. Рубцова, С. П. Муштакова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: MushtakovaSP@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 27.11.2008 г.

Методом сечений при 25°C и атмосферном давлении изучена растворимость иодида калия и иода в смешанном растворителе вода – этанол. Установлено, что растворимость иодида калия уменьшается с увеличением содержания этанола в водно-спиртовых растворах. Растворимость кристаллического иода сложно зависит от состава смешанного растворителя, достигая максимального значения в смесях, содержащих 90 мас. % спирта. Составы кристаллизующихся твердых фаз в системах KI–H₂O–C₂H₅OH и I₂–H₂O–C₂H₅OH подтверждены рентгенофазовым анализом.

Для извлечения иода из различных объектов и разработки достаточно чувствительных методов определения по его собственному поглощению используют в основном индивидуальные растворители. Для практических целей более перспективно применение водно-органических смесей, что открывает принципиально новые возможности выбора оптимальной среды с заранее заданными свойствами. Среди водно-органических растворителей наиболее исследованы водные растворы одноатомных спиртов [1–3].

Ранее нами изучена растворимость иода в присутствии иодида калия в индивидуальных растворителях (вода, пропанол-2), растворимость иодида калия (иода) в смесях вода – пропанол-2 и осуществлен выбор смешанного растворителя, обладающего наибольшей иодрастворяющей способностью [4–7]. Данная работа продолжает исследование фазовых равновесий в системах иодид калия (иод) – вода – спирт. Цель работы – измерение растворимости иодида калия и иода в смешанном растворителе вода – этанол методом сечений [8] при 25°C и атмосферном давлении.

В справочной литературе встречаются данные по растворимости иодида калия и иода в смесях вода – этанол, однако эти сведения при 25°C получены либо в узкой области концентраций [9], либо авторы не приводят время и методы контроля установления термодинамического равновесия в системах [10], вследствие чего возникают сомнения в надежности полученных величин растворимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе кристаллический иод квалификации “фарм.” (содержание основного вещества 99.7%) дополнительной очистке не

подвергали. Иодид калия квалификации “х.ч.” очищали, как описано в [4]. Отсутствие воды контролировали термогравиметрическим анализом. Этанол квалификации “х.ч.” дополнительной очистке не подвергали. Содержание воды в спирте определяли методом кулонометрического титрования по Фишеру [11] и методом хроматомасс-спектрометрии на газовом хроматографе модели “Agilent 6890” с МС-детектором “Agilent 6974N”. Оно составило 3.80 мас. % и учитывалось при приготовлении смесей. В работе использовали бидистиллированную воду. Идентификацию растворителей осуществляли по температуре кипения и коэффициенту преломления.

Растворимость компонентов тройных систем KI–H₂O–C₂H₅OH и I₂–H₂O–C₂H₅OH при 25°C определяли из изотермических диаграмм состав–свойство жидкой фазы смесей компонентов. Для этого в ампулах готовили необходимое количество тройных смесей (по массе) как в гомогенном, так и в насыщенном состояниях. Ампулы запаивали и выдерживали в термостате при периодическом перемешивании до установления равновесия. В качестве измеряемого свойства в системе KI–H₂O–C₂H₅OH выбрали коэффициент преломления, а в системе I₂–H₂O–C₂H₅OH – оптическую плотность, так как растворы имели интенсивное поглощение в видимой области спектра. Критерием установления равновесия считали воспроизводимость результатов измерения физического свойства жидкой фазы насыщенного раствора через различные промежутки времени. Установлено, что равновесие между жидкой и твердой фазами в системе KI–H₂O–C₂H₅OH достигается в течение недели, а в системе I₂–H₂O–C₂H₅OH через 2–4 месяца. Коэффициент преломления исследуемых растворов измеряли на рефрактометре ИРФ-22. Для измерения

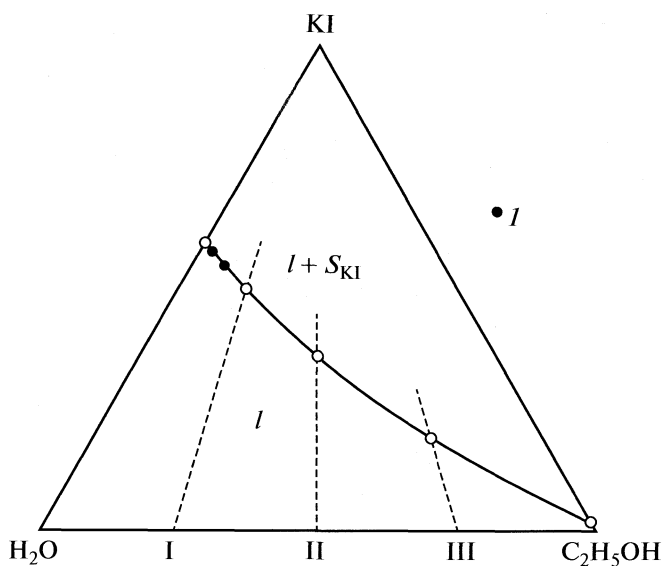


Рис. 1. Диаграмма растворимости тройной системы $KI-H_2O-C_2H_5OH$ при $25^\circ C$; I — данные по растворимости [9].

оптической плотности отбирали аликвотную часть раствора и разбавляли либо этанолом (сечения VII–IX), либо соответствующей водно-спиртовой смесью (сечения I–VI). Изучение оптической плотности жидкой фазы смесей компонентов системы $I_2-H_2O-C_2H_5OH$ проводили на фотоэлектроколориметре КФК-3 в кюветках с толщиной слоя 1 см или 0.3 см при $\lambda = 530$ нм. Относительная погрешность определения растворимости в изученных системах составила ± 0.5 –1.0%.

Рентгенофазовый анализ твердых фаз насыщенных растворов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, CuK_α -излучение. Определение значений межплоскостных расстояний проводили по табличным данным [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В состав двух тройных систем иодид калия (иод) — вода — этанол входят двойные $KI(I_2)-C_2H_5OH$, $KI(I_2)-H_2O$ и $H_2O-C_2H_5OH$. Значения растворимости соли и иода в индивидуальных растворителях взяты из [4, 10, 13]. Двойная система $H_2O-C_2H_5OH$ относится к системам Тиммерманса. Это означает, что она гомогенна в широком интервале температур и концентраций. Однако при введении третьего компонента следует ожидать уменьшение взаимной растворимости компонентов вода–спирт [6]. Известно, что одноатомные спирты растворяются в воде в значительных количествах благодаря образованию прочных водородных связей с ее молекулами. Согласно [1], концентрационные зависимости свойств водных растворов алифатических спир-

тов позволяют выделить в них три области структур: вода, смешанные водно-спиртовые и спирт. Рентгеноструктурными исследованиями [2] установлено, что в области небольших концентраций спирта сохраняется тетраэдрическая структура воды; в области средних концентраций водных растворов одноатомных спиртов происходит непрерывный переход структуры воды к структуре спирта и, наконец, в области высоких концентраций преобладает структура спирта с включенными в нее молекулами воды.

В [3] проведено квантово-химическое исследование структуры водно-спиртовых растворов, предложена одна из возможных структур таких растворов и проведен квантово-химический расчет возможной структуры водно-спиртовых ассоциатов. Авторами показано, что при добавлении метилового спирта к воде наблюдается уменьшение межслойных расстояний по сравнению со значениями для воды. С возрастанием размера алкильного радикала происходит постепенное увеличение межслойных расстояний, что доказывает разрушающее воздействие более объемных молекул спирта, сопровождающееся более существенными перестройками пространственного расположения молекул в локальных образованиях воды [3].

Для изучения влияния третьего компонента на взаимную растворимость вода–этанол исследована растворимость компонентов тройных систем $KI-H_2O-C_2H_5OH$ и $I_2-H_2O-C_2H_5OH$ методом сечений при $25^\circ C$. Диаграмма растворимости системы $KI-H_2O-C_2H_5OH$ построена на основе изучения смесей компонентов трех сечений концентрационного треугольника, которые характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс воды и спирта соответственно: 75:25 (I), 50:50 (II), 25:75 (III) (рис. 1). Смеси компонентов изученных сечений представляли собой или гомогенные (I), или насыщенные в отношении иодида калия растворы ($I + S_{KI}$).

По полученным данным строили функциональные кривые зависимости коэффициента преломления жидкой фазы смесей компонентов от содержания иодида калия (рисунки не приводятся). По точкам пересечения ветвей функциональных кривых построена линия растворимости на треугольнике состава системы иодид калия — вода — этиловый спирт (рис. 1). Она непрерывна, что отвечает кристаллизации в системе одной твердой фазы иодида калия. Из рис. 1 видно, что значения растворимости иодида калия в смесях вода — этанол, полученные ранее авторами [9], хорошо согласуются с нашими экспериментальными данными. Проведенное исследование выявило монотонное уменьшение растворимости иодида калия при увеличении содержания спирта в смешанном растворителе. Данный вывод совпа-

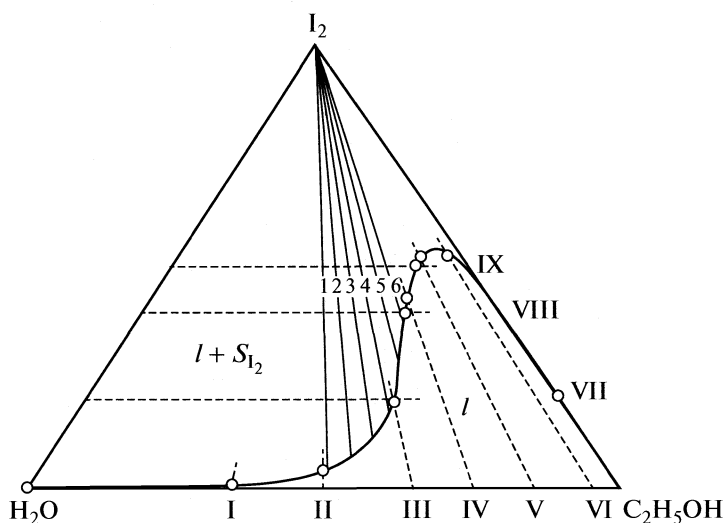


Рис. 2. Диаграмма растворимости тройной системы I_2 – H_2O – C_2H_5OH при $25^\circ C$.

дает с результатами работ по изучению растворимости иодида калия в водно-спиртовых смесях (где спирт – метиловый, изопропиловый, *трет*-бутиловый) [7, 14].

Для получения фазовой диаграммы системы иод – вода – этанол изучены смеси компонентов девяти сечений (рис. 2). Смеси компонентов первых шести сечений характеризовались переменным содержанием водно-спиртовой смеси и постоянным содержанием иода. Смеси компонентов VII–IX сечений характеризовались переменным содержанием иода и постоянным соотношением масс воды и этанола.

Функциональные кривые зависимости оптической плотности жидкой фазы смесей компонентов от концентрации иода (I–VI сечения) и концентрации этанола (VII–IX сечения) аналогичны. В качестве примера на рис. 3 представлены функциональные кривые IV, VIII и IX сечений. Они состоят из двух ветвей, относящихся к гомогенному (I) и насыщенному в отношении иода ($I + S_{I_2}$) состояниям смесей компонентов.

Функциональные кривые первых шести сечений имеют горизонтальные участки, характеризующиеся постоянным для каждого сечения значением оптической плотности (рис. 3а). Согласно методу сечений [8], последнее можно объяснить тем, что сечения I–VI совпадают с нодами поля насыщенных растворов, твердой фазой которых является индивидуальный иод. Ветви функциональных кривых сечений VIII и IX, относящиеся к однонасыщенным в отношении иода состояниям смесей компонентов ($I + S_{I_2}$), слились в одну кривую (рис. 3б), показывающую монотонное уменьшение величины оптической плотности жидкой фазы смесей компонентов с увеличением

содержания в них воды. Это еще раз свидетельствует о том, что все ноды данного поля насыщенных растворов совпадают с секущими, проведенными из вершины треугольника состава, отвечающей иоду. Построение нод 1–6 полностью подтвердило данный вывод.

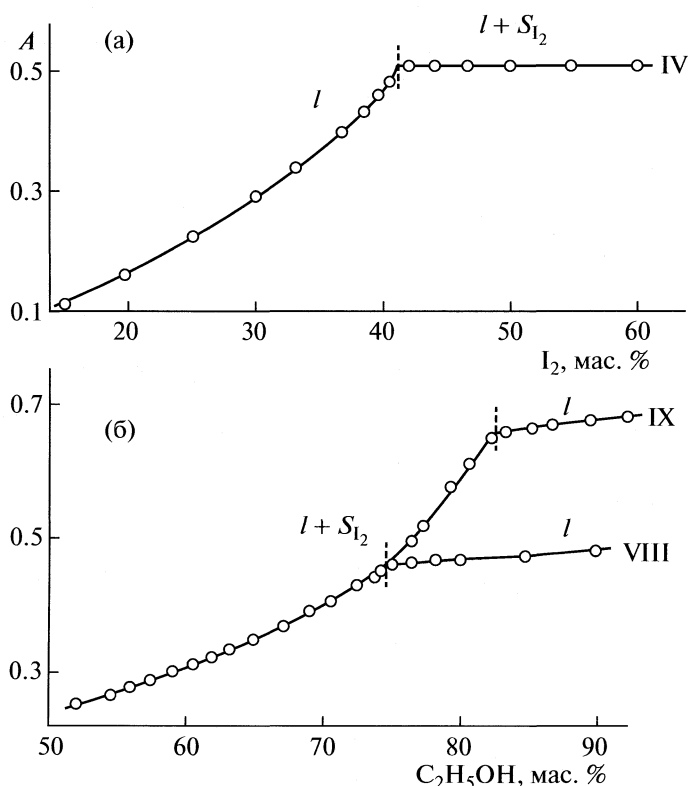


Рис. 3. Зависимости оптической плотности (A) жидкой фазы от содержания иода (а) и этанола (б) в смесях компонентов по сечениям IV, VIII, IX.

Растворимость компонентов системы $I_2-H_2O-C_2H_5OH$ при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %		
I_2	H_2O	C_2H_5OH
0.03	99.97	—
0.63	64.59	34.78
4.30	47.85	47.85
19.60	28.14	52.26
20.00	27.36	52.64
40.00	15.42	44.58
41.20	14.70	44.10
50.00	8.15	41.85
52.20	7.17	40.63
52.50	2.37	45.13
21.00	—	79.00

По точкам пересечения ветвей функциональных кривых I–IX сечений построена линия растворимости на треугольнике состава, которая отделяет поле гомогенно-жидких растворов от поля кристаллизации иода (рис. 2). Из рисунка видно, что растворимость иода сложно зависит от содержания этанола в смешанном растворителе: в смесях, содержащих от 35 до 65 мас. % спирта, идет монотонное увеличение растворимости иода, а в смесях, содержащих более 65 мас. % спирта, наблюдается резкое возрастание растворимости иода от 20 до 52.5 мас. %. Эту особенность можно объяснить тем, что смешанный растворитель в указанной области, согласно данным [1–3], имеет структуру спирта с включенными в нее молекулами воды. Кроме того, Михайловым и сотр. [10] при изучении растворимости иода в водно-спиртовых растворах показано разрушающее влияние иода на каркас воды, которое усиливается с ростом содержания спирта в водно-этанольных смесях (подтверждено при расчете энтальпии и энтропии переноса иода из воды в смешанный растворитель).

Составы кристаллизующихся твердых фаз в системах $KI-H_2O-C_2H_5OH$ и $I_2-H_2O-C_2H_5OH$ подтверждены рентгенофазовым анализом.

Экспериментальные данные по растворимости компонентов системы $I_2-H_2O-C_2H_5OH$, при-

веденные в таблице, значительно отличаются от полученных в работе [10]. Кроме того, следует отметить, что в системе $I_2-H_2O-C_2H_5OH$, в отличие от ранее исследуемой системы $I_2-H_2O-2-C_3H_7OH$ [6], область расслоения нами не обнаружена. Известно, что в ряду одноатомных спиртов полярность растворителей уменьшается [15], и наблюдаемое явление высаливания в системе с изопропиловым спиртом обусловлено, по-видимому, уменьшением прочности межмолекулярных водородных связей между компонентами смешанного растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 304 с.
2. Радченко И.В., Шестаковский Ф.К. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 8. С. 1456.
3. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. // Изв. Саратов. гос. ун-та. Новая серия. 2006. Т. 6. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 1/2. С. 14.
4. Варламова Т.М., Муштакова С.П., Забиров Ш.М. // Журн. неорганич. химии. 1990. Т. 35. № 10. С. 2684.
5. Варламова Т.М., Герасимова Г.В., Муштакова С.П. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. вып. 10. С. 1593.
6. Герасимова Г.В., Варламова Т.М., Муштакова С.П. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 36.
7. Герасимова Г.В., Варламова Т.М., Муштакова С.П. // Там же. 2008. Т. 82. № 12. С. 2110.
8. Никурашина Н.И., Мерицин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 114 с.
9. Armstrong H.E., Eyre J.N., Hassey A.V., Paddison W.P. // Proc. Roy. Soc. 1907. V. 79. P. 564.
10. Михайлов В.А., Григорьева Э.Ф., Семин Н.И. // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. № 6. С. 958.
11. Ничуговский Г.Ф. Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977. 198 с.
12. Гиллер Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний. М.: Недра, 1966. 264 с.
13. Larson R.G., Hunt H. // J. Phys. Chem. 1939. V. 43. P. 417.
14. Справочник по растворимости Т.1. Бинарные системы. Кн.1. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 960 с.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.2

OPTICAL ROTATION AND TWO CHIRAL C ATOMS OF ALIPHATIC
CYCLIC DIPEPTIDES

© 2009 Hui Fu^{a,b}, Rui-yan Hou^a, Xin-ming Zhou^{a,b}, Zheng-yu Zhou^{a,*},
An-guo Zhang^a, Zhao-kun Jia^a

^aCollege of Chemistry & Chemical Engineering, China University of Petroleum, Shangdong, Dongying,
257061, People's Republic of China

^bDepartment of Chemistry, Qufu Normal University, Shangdong, Qufu 273165,
People's Republic of China and State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University,
Shandong, Jinan 250100, People's Republic of China

E-mail: Zhengyu@qfnu.edu.cn

Received May 25, 2008

Abstract — Accurate geometries structures and total energies have been determined for the conformers of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala) in the gaseous phase, using HF and B3LYP correlation methods at 6-31++G(*d*), 6-311++G(*d, p*), 6-311++G(2*d, 2p*) and aug-cc-pvdz basis sets. High level computations MP2 with 6-311++G(2*d, 2p*) basis set indicate that the relative stabilities of the available conformers can be determined correctly at the B3LYP/6-311++g(2*d, 2p*) level of theory. We have also described the implementation of DFT and HF theory for calculations of the optical rotation at 589.3 nm. In L-Ala-L-Ala, and L-Pro-Ala molecules, they have two chiral C (C*), so we discuss the different effect of two chiral C to optical activity of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala).

INTRODUCTION

Recently, density functional theory (DFT) has been accepted by the ab initio quantum chemistry as a cost-effective approach for the computation of the molecular structure and other properties [1]. Stephens and coworkers [2] recently have presented the first gauge-origin independent implementation of the optical rotation using DFT. They have investigated the effects of the basis set and electron-correlation [2], dispersion [3], and solvents [4] on the optical rotation, concluding that basis sets of at least augmented correlation consistent polarized valence double-zeta (aug-cc-pVDZ) quality are needed. And also there are many other studies which have shown that the nonlocal hybrid functional B3LYP method has been applied successfully to the medium-sized molecules [5–7]. For this, it has become more and more important in computational chemistry. In this work, frequency calculations were carried out at DFT theory and Hartree–Fock (HF) theory as the geometry optimizations.

The optical activity [8, 9] of chiral organic molecules was discovered nearly 200 years ago, and the phenomenon receives a wide use in characterizing those compounds [10]. The specific optical rotation, a parameter characterizing the natural optical activity, depends strongly on the conformation of the molecule [11–16] and is therefore in principle a sensitive tool for structural investigations. A number of attempts have been made to gain an understanding of the phenomenon. For example, the correlation between the

sign of rotation of the plane of the polarized light and the structure of the molecules has been tentatively described as “an asymmetric screw pattern of polarizability” (Brewster’ rules) [17, 18] and the quadrant and octant rules [19], and both of them are empirical models.

Theoretical simulations, where one can concentrate only on one particular factor influencing a given property, are therefore invaluable in developing an understanding of the different factors that influence an observed optical rotation. For that, the study of the optical rotations by theoretical calculations is a young field, but now the interest in it is increasing rapidly. From a theoretical point of view, the calculation of the optical rotatory power of a molecule is well established by the Rosenfeld equation which involves the gyration polarizability tensor of the molecule [20–23]. In 1960, Julg applied the molecular orbitals (MO) method to the optical rotatory power theory and showed that the expression for the molecular rotation was explicitly given as a function of the atomic orbitals [24]. The first ab initio calculations were reported in 1997 [25]. And Since then a number of investigations have been presented and now usually give fairly satisfactory approximations to the optical rotation at the sodium *D* line [26–29].

Three cyclic dipeptides (piperazine-2, 5-diones), cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-L-Ala), are all secondary structure of protein. And more importantly, cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-L-Ala) has two chiral center in each mole-

cule, maybe, thus they have optical activity. In fact, we also find that they have optical activity by computation. In this paper we have investigated the conformers of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-L-Ala) using density functional theory and Hartree-Fock method at various basis sets (6-31++G*, 6-311++G(*d*, *p*), 6-311++G(2*d*, 2*p*) and aug-cc-pvdz). For comparison, we also compute their single energies at MP2/6-31++G (2*d*, 2*p*) levels. However, the studies of the optical rotation have not been investigated though some constructive suggestions may be obtained from above reports. To our best knowledge, Kristine L. Carlson studied UV circular dichroism of cyclo (L-Pro-Gly), cyclo (L-Ala-L-Ala), and cyclo (L-Pro-L-Ala) [30]. But the higher-level theoretical studies on the optical rotation for them have not been reported to date, so it is necessary to carry out the present studies to lay the foundation for the future investigations.

Previously, the optical rotation of many substances has been computed, but they included one chiral center in each molecule. For example, Pecu [29, 31] studied the conformation dependence of the optical rotation of the amino acid (alanine, proline, serine, and cysteine). Three cyclic dipeptides (piperazine-2, 5-diones), cyclo (L-Ala-L-Ala), and cyclo (L-Pro-L-Ala), has two chiral center in each molecule. So we want to know how different effects of two chiral center to optical activity of cyclo (L-Ala-L-Ala), and cyclo (L-Pro-Ala) are. Few of these studies have addressed the question of exactly how the structural changes affect the optical rotation. Our interest in the phenomenon has led us to examine several aspects of the overall problem.

The main goal of this study is as follows. First, the theory underlying the calculation of optical rotation is briefly discussed and computational details are given. Next, stable conformers of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-L-Ala) and the optical rotation are presented. Last, that is the most importance, we discuss the different effect of two chiral center to optical activity of cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala) and the purpose is to provide theoretical predictions.

THEORY

Geometry optimization

In this work, we have investigated the conformers of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala) using DFT and method HF at various basis sets (6-31++G*, 6-311++G(*d*, *p*), 6-311++G(2*d*, 2*p*) and aug-cc-pvdz). A series of Pople-style double and triple-split valence basis sets were used in the calculations. Single polarization functions (i.e., *d* orbitals) were added to the 6-311G [32] basis sets (denoted 6-311G*), *d* and *p* polarization functions were used with the 6-311G basis set (6-

311G**). 2*d* and 2*p* polarization functions were used with the 6-311G** basis set (6-311G(2*d*, 2*p*)). The 6-311G* calculations used pure *d* functions (i.e., five functions per set), whereas the triple split calculations used all six Cartesian *d* functions. Dispersion functions were added to the 6-311 basis sets (denoted 6-311++G). The GDIIIS algorithm was used with "very tight" geometry optimization convergence criteria. A grid size setting of "ultrafine" (90 radial shells, 590 angular points per shell) was used. For each of these optimizations, SCF convergence was set to 10⁻¹⁰. For comparison, second-order Moller-Plesset perturbation theory (MP2/6-311++G(2*d*, 2*p*)), with frozen core orbitals, was used to compute their single energies. Frequency calculations were carried out at the same level of theory as the geometry optimizations. Molecular geometries obtained by both quantum mechanics and molecular mechanics were analyzed with ChemBats3D Pro (CambridgeSoft, Cambridge, MA). Values for bond lengths, bond angles, and dihedral angles (Table 1). Geometric optimizations of the structures by energy minimization using quantum mechanical calculations all were carried out using Gaussian 03 [33].

Optical rotation

The optical activity tensor is related to the (imaginary) electric dipole-magnetic dipole polarizability tensor $G'(-\omega, \omega)$, which for a frequency ω can be written in the length-gauge formulation as

$$G'_{\alpha, \beta}(-\omega; \omega) = 2\omega \text{Im} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_{\alpha} | n \rangle \langle n | \hat{m}_{\beta} | 0 \rangle}{(\omega_{n0} - \omega)^2} = -\text{Im} \langle \langle \hat{\mu}_{\alpha}; \hat{m}_{\beta} \rangle \rangle \omega. \quad (1)$$

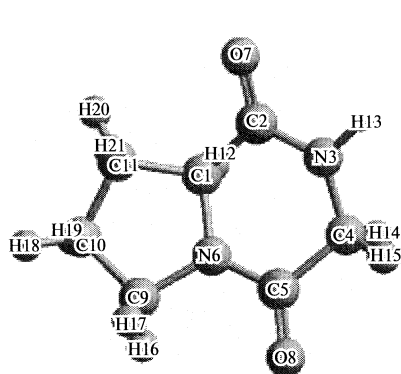
Here the sum runs over the excited-state manifold $|n\rangle$, $|0\rangle$ denotes the reference state, ω_{n0} indicates the excitation energy, and μ_{α} and m_{β} are the components of the electric and magnetic dipole operators, respectively.

The optical-activity tensor is related to the parameters determining the electronic circular dichroism (ECD) spectra. The electric dipole-magnetic dipole polarizability can be associated with the optical rotatory strengths, nR corresponding to the transitions from $|0\rangle$ to $|n\rangle$ through the relation

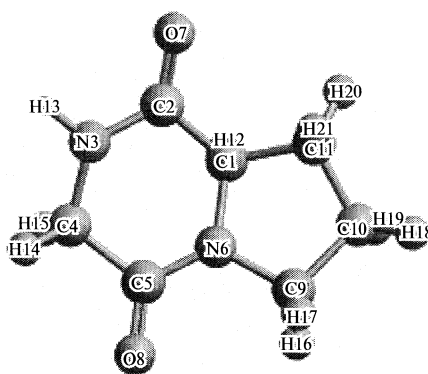
$$G'_{\alpha, \beta}(-\omega; \omega) = 2\omega \text{Im} \sum_{n \neq 0} \frac{{}^nR}{(\omega_{n0} - \omega)^2}. \quad (2)$$

For a sample of randomly oriented molecules, the specific optical rotation $[\alpha]$ depends on the trace of the optical activity tensor $\beta = -(1/3)\omega(G'_{xx} + G'_{yy} + G'_{zz})$ in the following manner:

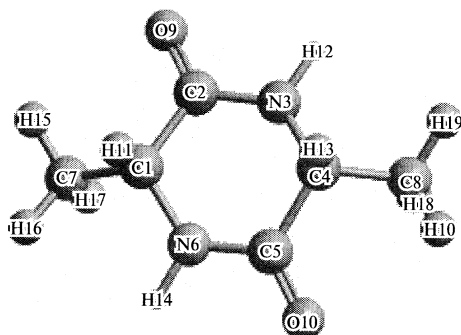
$$[\alpha] \approx 0.1343 \times 10^{-3} \beta \tilde{\nu}^2 M^{-1}, \quad (3)$$



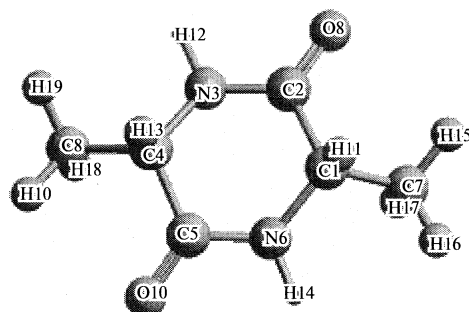
(L-Pro-Gly1)



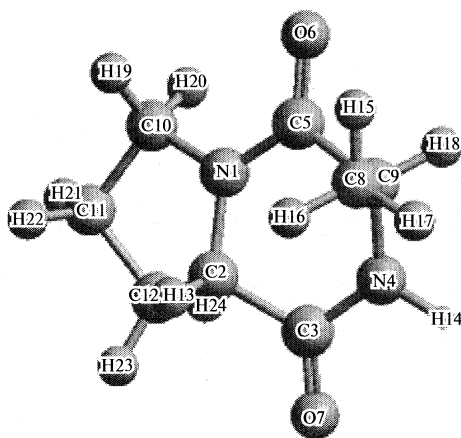
(L-Pro-Gly1-1)



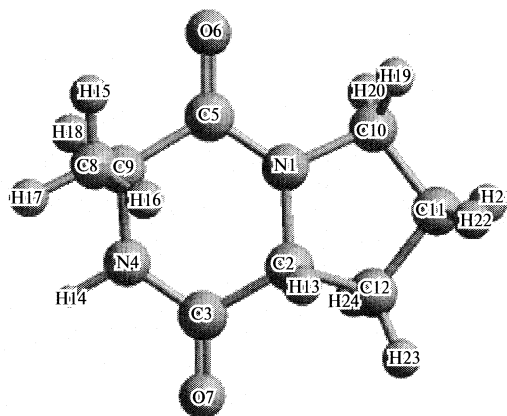
(L-Ala-L-Ala1)



(L-Ala-L-Ala1-1)



(L-Pro-Ala1)



(L-Pro-Ala1-1)

The possible conformers in the gaseous phase of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala) at the B3LYP/6-311++G(2d, 2p) level.

where β is given in atomic units, $\tilde{\nu}$ is the wave number of the incident radiation in cm^{-1} , and M is the molar mass in g mol^{-1} . The units of $[\alpha]$ are then given as $\text{deg cm}^3 \text{g}^{-1} \text{dm}^{-1}$. The natural optical activity of oriented samples includes a contribution from the electric dipole–electric quadrupole polarizability tensor that, however, is traceless and thus vanishes for freely rotating molecules.

The geometry optimization of the conformers of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-L-Ala) have been carried out using HF and B3LYP correlation methods at 6-311G++(d), 6-311++G(d, p), 6-311++G(2d, 2p) and aug-cc-pvdz basis sets along with analytical vibrational frequency calculations. Moreover, in order to validate whether the results in the relative energy at B3LYP/6-

Table 1. Select geometric parameters of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala) in the gaseous phase at B3LYP/6-311++G(2d, 2p) level

L-Pro-Gly		L-Ala-L-Ala		L-Pro-Ala	
<i>R</i> (C1C2)	1.52286	<i>R</i> (C1C2)	1.53096	<i>R</i> (C2O1)	1.46722
<i>R</i> (C1C6)	1.46901	<i>R</i> (C1N6)	1.46210	<i>R</i> (C2C3)	1.52118
<i>R</i> (C1C11)	1.53082	<i>R</i> (C1C7)	1.52443	<i>R</i> (C2C12)	1.53170
<i>R</i> (C2O7)	1.21868	<i>R</i> (C4C5)	1.53096	<i>R</i> (C9C4)	1.46344
<i>R</i> (C5O8)	1.22210	<i>R</i> (C1N3)	1.46210	<i>R</i> (C9C5)	1.53008
<i>R</i> (C2O3)	1.35765	<i>R</i> (C1C8)	1.52443	<i>R</i> (C9C8)	1.53514
<i>A</i> (C2C1O6)	113.38271	<i>A</i> (C2C1N6)	111.41318	<i>A</i> (N1C2C6)	113.63774
<i>A</i> (C2C1C11)	114.95346	<i>A</i> (C2C1C7)	111.26077	<i>A</i> (N1C2C12)	102.92745
<i>A</i> (O6C1C11)	102.96108	<i>A</i> (C7C1N6)	110.40633	<i>A</i> (C3C2C12)	114.99864
<i>A</i> (C1O6C5)	124.81105	<i>A</i> (C5C4N3)	111.41318	<i>A</i> (N4C9C5)	111.62222
<i>A</i> (N6C5O8)	123.91259	<i>A</i> (C5C4C8)	111.26077	<i>A</i> (N4C9C8)	112.98907
<i>A</i> (N3C2O7)	123.49654	<i>A</i> (C8C4C3)	110.40633	<i>A</i> (C5C9C8)	110.83163
<i>D</i> (C2C1N6C11)	124.83/–124.83	<i>D</i> (C2C1N6C7)	–124.16/124.16	<i>D</i> (N1C2C3C12)	–118.26/118.26
<i>D</i> (C4C5N6O8)	179.87/–179.87	<i>D</i> (C5C4N3C8)	–124.16/124.16	<i>D</i> (N4C9C5C8)	126.89/–126.89
<i>A</i>	1.39432	<i>A</i>	2.1549420	<i>A</i>	1.2376517
<i>B</i>	1.33705	<i>B</i>	1.1363201	<i>B</i>	1.0036989
<i>C</i>	0.71223	<i>C</i>	0.7776000	<i>C</i>	0.6144157

Note. The units here: bond lengths (*R*) in angstrom (Å), and the bond angles and dihedral angles in degree and the rotational constants *A*, *B*, and *C* in GHz.

311++g(2d, 2p) level could be applied to the analogous systems, the higher level computation, such as at MP2/6-311++g(2d, 2p) levels has been carried out, and the results indicate that the B3LYP/6-311++g(2d, 2p) level of the theory can be applied to the analogous system.

Here we have calculated the specific optical rotation values at a frequency of 589.3 nm, because this frequency has always been used in experimental measurements. For comparison, the optical rotation of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-L-Ala) has also been calculated at the HF level. The purpose of this is that we want to compare the results with the experiments' in future. All the computations have been performed using Gaussian03 program package [33].

RESULT AND DISCUSSION

Geometries

Stationary conformers and their corresponding mirror-image conformer of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-L-Ala) in the gaseous phase at B3LYP/6-311++g(2d, 2p) level are shown in figure. The most interesting structural parameters including bond lengths, bond angles and dihedral angles, are listed in Table 1. Inspections of the data listed in Table 1 suggest that the bond lengths have no substantial changes for all the conformers. For the

dihedral angles of the all conformers the deviations are very large, as can be seen from Table 1 that just indicate that the structure of a conformer depends on the values of the dihedral angles greatly. The negative and corresponding positive dihedral angles correspond to the conformer and its corresponding mirror-image conformer or the positive and corresponding negative dihedral angles correspond to the conformer and its corresponding mirror-image conformer, i.e. in Table 1, the positive dihedral angles $D_{C2C1N6C11} = 124.83^\circ$ in conformer of L-Pro-Gly1 and its corresponding negative dihedral angles $D_{C2C1N6C11} = -124.83^\circ$ in its corresponding mirror-image 1–1. So the negative and corresponding positive dihedral angles may reflect the mirror-image features. In all its conformers, the energy and the structural parameters except for the dihedral angles are all very similar but their dihedral angles are opposite to each other. The relations between the change trends of the dihedral angles, which can form helix structures, of the conformers and the diversification in optical rotations of the conformers have been studied and arrived at a conclusion that just the change of helix structures in molecule conformers has caused the optical rotation changed. And just the helix structures of the conformers have made the chiral molecules with the properties of the optical activity. In addition, from Table 1, bond lengths $R(C1N6) = R(C1N3) = 1.53096$, $R(C1N6) = R(C1N3) = 1.46210$, bond angles $A(C2C1N6) = A(C5C4N3) = 111.41318$, $A(C2C1C7) = A(C5C4C8) = 111.26077$, $A(C7C1N6) =$

Table 2. Total energies ($-E_{\text{total}}$, Hartree) of L-Pro-Gly, L-Ala-L-Ala, and L-Pro-Ala in the gaseous phase at the different levels

Level	L-Pro-Gly	L-Ala-L-Ala	L-Pro-Ala
B3LYP/6-311++G**	532.8998	494.7954	572.2270
B3LYP/6-311++G(2d,2p)	532.9158	494.8107	572.2447
B3LYP/aug-cc-pvdz	532.8182	494.7161	572.1381
HF/6-311++G**	529.6992	491.8301	568.7459
HF/6-311++G(2d,2p)	529.7179	491.8496	568.7678
HF/aug-cc-pvdz	529.633	491.7672	568.6744

$= A(C8C4C3) = 110.40633$, and dihedral angles, $R(C1C7) = R(C1C8) = 1.52443$, $D(C2C1N6C7) = D(C5C4N3C8) = -124.16$, we know that the stationary conformer of L-Ala-L-Ala is symmetry.

Energies

We have investigated the conformers of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-L-Ala) using density functional theory and HF method at 6-311++G**, 6-311++G(2d, 2p) and aug-cc-pvdz levels. The total energy can be seen in Table 2. Comparing their energies of the conformers of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-L-Ala) at different level from Table 2, we find the total energies of the conformers are the minimum at B3LYP/6-311++g(2d,2p) level in the gaseous phase. To further verify the relative stabilities of all the conformers, single-point energy is computed at MP2/6-31 + G(2d, 2p) levels. The calculated results listed in Table 3. Thus the relative stabilities of the available conformers can be determined correctly at the B3LYP/6-311++G(2d, 2p) level of DFT theory. And it also shown that the nonlocal hybrid functional B3LYP method can be successfully applied to the medium-sized molecules [5–7].

Optical rotation

The material's property is determined by its structure, so different conformers must have different values of optical rotations. At previous, people mostly study chiral molecule that include has a chiral center in the molecule, but cyclo(L-Ala-L-Ala) and cyclo(L-

Pro-Ala) has two chiral centers in the molecules. And two chiral centers of each molecule has different effect to optical activity of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala). That is to say, it will more complex for the dependence of optical rotation on the conformation of cyclo(L-Ala-L-Ala) and cyclo(L-Pro-Ala). For this reason, we have calculated the optical rotations of all the conformers. And here we also want to discuss the relation among the optical rotations and the chiral molecular structures.

The specific optical rotation values $[\alpha]$ of the conformers of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala) are given in Table 4, with B3LYP values calculated using the 6-31++G*, 6-311++G**, 6-311++G(2d, 2p) and aug-cc-pvdz. basis sets. For its order of accuracy, the optical rotation has been calculated with the basis sets by addition of polarization functions and/or diffuse functions. Here we have calculated the specific optical rotation values at a frequency of 589.3 nm, because this frequency has always been used in experimental measurements. For comparison, the specific optical rotations of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala) which also are given in Table 4 have also been calculated at the HF level. The purpose of this is that we want to compare the results with the experiments' in future.

From Table 4, the changes of the signs and magnitudes of the specific optical rotation have been considerable. The signs of the specific optical rotation of the conformer of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala) is the same with the basis sets changed. It shows that the HF and DFT can give a better result and are reliable about the signs of different conformers. But different conformers have different specific rotation values, e.g. the specific optical rotation value at B3LYP/6-311++g(2d, 2p) level, cyclo(L-Pro-Gly) is -186.11 , cyclo(L-Ala-L-Ala) is 47.91 , cyclo(L-Pro-Ala) is -150.38 . It satisfied shows that the material's property is determined by its structure, so different substance must have different values of optical rotations. We also find for one conformer, when computed at different computation theories but at the same basis sets, the results of optical rotations are also quite different. Take the conformer of cyclo(L-Ala-L-Ala) for example, the specific rotation at B3LYP/6-311++g(2d, 2p) level is 47.91 , while at HF/6-311++g(2d, 2p) level is 71.01 .

And more importantly, also an interesting phenomenon to us, when computed at the same computa-

Table 3. The total energy (E_{total} , Hartree) and relative energies (E_{rel} , Hartree) of L-Pro-Gly, L-Ala-L-Ala, and L-Pro-Ala in the gaseous phase calculated using the MP2 methods for comparison

Method	$-E_{\text{total}}$	E_{rel}	$-E_{\text{total}}$	E_{rel}	$-E_{\text{total}}$	E_{rel}
	L-Pro-Gly		L-Ala-L-Ala		L-Pro-Ala	
B3LYP/6-311++G(2d,2p)	532.9158	0.000	494.8107	0.000	572.2447	0.000
MP2/6-311++G(2d,2p)	531.5519	1.3639	493.5471	1.2636	570.7637	1.4810

Table 4. The optical rotation values calculated using density functional theory (B3LYP) and Hartree–Fock (HF) method at various basis sets (from 6-31+G* to aug-cc-pvdz) of the lactic acid conformers in the gas phase (the units are deg [dm(g/cm³)]^{−1})

Method	L-Pro-Gly		L-Ala-L-Ala		L-Pro-Ala	
	[α]	β	[α]	β	[α]	β
B3LYP/6-31++G*	−186.76/186.74	−0.7449/0.7448	46.44/−46.63	0.1708/−0.1715	−152.29/152.28	−0.6627/0.6627
B3LYP/6-311++G**	−188.62/188.58	−0.7523/0.7522	47.53/−47.77	0.1748/−0.1757	−151.44/151.45	−0.6590/0.6590
B3LYP/6-311++G(2d,2p)	−186.11/186.13	−0.7423/0.7424	47.91/−47.90	0.1762/−0.1761	−150.38/150.40	−0.6587/0.6589
B3LYP/aug-cc-pvdz	−187.01/187.00	−0.7459/0.7459	48.13/−48.11	0.1770/−0.1769	−144.65/144.65	−0.6294/0.6294
HF/6-31++G*	−142.18/141.99	−0.5671/0.5664	67.26/−64.03	0.2474/−0.2355	−108.71/108.71	−0.4730/0.4730
HF/6-311++G**	−141.27/141.27	−0.5635/0.5635	67.63/−67.65	0.2487/−0.2489	−107.03/107.03	−0.4657/0.4657
HF/6-311++G(2d,2p)	−137.35/137.37	−0.5478/0.5479	71.01/−71.03	0.2611/−0.2612	−106.15/106.13	−0.4638/0.4635
HF/aug-cc-pvdz	−138.82/138.80	−0.5537/0.5536	72.07/−72.07	0.2651/−0.2651	−104.97/104.83	−0.4568/0.4562

tion theories but at different basis sets, for one conformer, the specific optical rotation values are different, e.g. for cyclo(L-Ala-L-Ala), for DFT, the specific optical rotation value at 6-31++g* level is 46.44, at 6-311++g(*d, p*) level is 47.53, at 6-311++g(2*d, 2p*) level is 47.91, and at aug-cc-pvdz level is 48.13. The absolute largest deviation between them is for HF, for cyclo(L-Ala-L-Ala), the specific optical rotation value at 6-31++g* level is 67.26, at 6-311++g(*d, p*) level is 67.63, at 6-311++g(2*d, 2p*) level is 71.01, and at aug-cc-pvdz level is 72.07. As mentioned above, the computation of the optical rotation is very sensitive to the computation level and the geometry of the compound. The HF and DFT values for the optical rotation of the same organic molecules are very different, and the difference is strongly depending on the conformer. Furthermore, it can be seen from Table 4, that the deviation in the results computed using HF method at different basis sets is much more, and some even change the signs of the optical rotation. From this point we can make a conclusion that the HF method must be less reliable than density functional theory.

The effect of different chiral C to the optical rotation*

From figure, L-Pro-Gly includes one C1*, so the optical rotation of it was determined by the only one C1*. But in L-Ala-L-Ala, and L-Pro-Ala molecules they have two C*, so the optical rotation of they were determined by two C* (C1* and C4* in L-Ala-L-Ala, C2* and C9* in L-Pro-Ala). Previously, the optical rotation of many substances which included one chiral center in each molecule, has been computed, So in our work, we mainly discuss L-Ala-L-Ala, and L-Pro-Ala, for compared, we also compute the optical rotation of L-Pro-Gly. Another, L-Pro-Gly includes two cyclo.

Optical rotation of molecule is mostly determined by predominance C* when there are two C* in molecule [34]. In figure, the conformer of L-Ala-L-Ala is intramolecule symmetry, and two C1* and C4* are al-

so symmetry, therefore the effect of two C1* and C4* to the optical rotation is the same. The specific optical rotation of L-Ala-L-Ala is 47.91 at B3LYP/6-311++g(2*d, 2p*) level, namely, the contribution of C1* to the optical rotation is 23.955 and the contribution C4* to the optical rotation is also 23.955. C1* and C4* are predominant. C1* and C4* are all right helixes, so L-Ala-L-Ala is right helix. C2* and C9* in L-Pro-Ala are asymmetry, so the effect to molecule is different. The more large odds of radical's polarization around C*, the more strong the optical rotation of C* [34]. From litter to big, the order of radical's polarization is CONC > CONHR > CH3 > CH2R > NCOC > NHCO > H. In L-Pro-Ala, radical's polarization around C9* is more (the largest is CONC, and the least is H), and radical's polarization around C2* is litter (the largest is CONHR, and the least is H). So the optical rotation of C9* is stronger than the optical rotation of C2*, namely, C9* is predominant. Therefore the optical rotation of L-Pro-Ala is mostly determined by C9*. C2* and C9* are all left helixes, so L-Pro-Ala is left helix.

CONCLUSIONS

Accurate geometries structures and total energies have been determined for the conformers of cyclo(L-Pro-Gly), cyclo(L-Ala-L-Ala), and cyclo(L-Pro-Ala) in the gaseous phase, using HF and B3LYP correlation methods at 6-31G(*d*), 6-311++G(*d, p*), 6-311++G(2*d, 2p*) and aug-cc-pvdz basis sets. High level computations including MP2 with 6-311++G(2*d, 2p*) basis set indicate that the relative stabilities of the available conformers can be determined correctly at the B3LYP/6-311++g(2*d, 2p*) level of theory. We have also described the implementation of DFT and HF theory for calculations of the optical rotation at 589.3 nm. The HF and DFT values for the optical rotation of the same organic molecules are very different, and the difference is strongly depending on the conformer. It has previously shown that the optical rotation is sensitive to the choice of the basis set. Only selecting the large enough

basis set we can get relatively more reliable results of optical rotations. The optical rotation of L-Ala-L-Ala, and L-Pro-Ala were determined by two chiral C (C*) (C1* and C4* in L-Ala-L-Ala, C2* and C9* in L-Pro-Ala). But optical rotation of molecule is mostly determined by predominance C* when there are two C*. Two C1* and C4* are also symmetry in L-Ala-L-Ala, therefore the effect of two C1* and C4* to the optical rotation is the same. C9* is predominant in L-Pro-Ala, thus optical rotation is mostly determined by C9*.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province (Z2002F01), the State Key Laboratory Foundation of Crystal Material and the National Natural Science Foundation of China (29673025).

REFERENCES

1. X. M. Zhou, Z. Y. Zhou, and H. Fu, *Polish J. Chem.* **79**, 1223 (2005).
2. J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin, and P. J. Stephens, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1039 (2000).
3. P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5356 (2001).
4. P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, B. Mennucci, and J. Tomasi, *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 2443 (2000).
5. H. Fu, Z. Y. Zhou, and X. M. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 466 (2003).
6. V. Barone, C. Adamo, and F. J. Leij, *Chem. Phys.* **102**, 364 (1995).
7. A. G. Csaszar, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 9568 (1992).
8. T. M. Lowry, *Optical Rotatory Power*, Dover Publication, New York, 1964.
9. C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion: Applications to Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1960.
10. J. B. Biot, *Mem. Acad. Sci.* **2**, 114 (1817).
11. R. K. Kondru, P. Wipf, and D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6603 (1999).
12. P. L. Polavarapu, D. K. Chakraborty, and K. Ruud, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 595 (2000).
13. S. Grimme, A. Bahlmann, and G. Haufe, *Chirality* **14**, 793 (2002).
14. T. Müller, K. B. Wiberg, and P. H. Vaccaro, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5959 (2000).
15. Y. Kumata, J. Furukawa, and T. Fueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 3920 (1970).
16. J. H. Brewster, *Tetrahedron*, **13**, 106 (1961).
17. J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5475; 5483; 5493 (1959).
18. J. H. Brewster, *Topics in Stereochemistry*, Interscience Publishers, New York Vol. **2**, 1 (1967).
19. E. L. Cf. Eliel, and S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*; Wiley-Interscience, New York, p. 1022 (1994).
20. L. Rosenfeld, *Z. Phys.* **52**, 161 (1929).
21. M. A. Osipov, B. T. Pickup, and D. A. Dunmur, *Mol. Phys.* **84**, 1193 (1995).
22. W. R. Salzman, *Chem. Phys. Lett.* **134**, 622 (1987).
23. K. R. Sundberg, *J. Chem. Phys.* **68**, 5271 (1978).
24. A. Julg, *Tetrahedron*, **12**, 146 (1961).
25. P. L. Polavarapu, *Mol. Phys.* **91**, 551 (1997).
26. S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **339**, 380 (2001).
27. P. L. Polavarapu, *Chirality*, **14**, 768 (2002).
28. D. Marchesan, S. Coriani, C. Forzato, P. Nitti, G. Pitacco, and K. Ruud, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 1449 (2005).
29. M. Pecul, *Chem. Phys. Lett.* **418**, 1 (2006).
30. K. L. Carlson, S. L. Lowe, M. R. Hoffmann, and K. A. Thomasson, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5463 (2005).
31. M. Pecul, K. Ruud, A. Rizzo, and T. Helgaker, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4269 (2004).
32. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
33. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, revision*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, (2003).
34. Z. H. Zhou, and J. Tang, *Chemistry (Chinese)* **22**, 2 (1987).

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:537.5

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА АГРЕГАЦИЮ
ТЕТРА-15-КРАУН-5-ФТАЛОЦИАНИНАТА РУТЕНИЯ(II)© 2009 г. А. Д. Гришина, В. И. Золотаревский, Ю. Г. Горбунова, Л. Я. Перешивко,
Ю. Ю. Енакиева, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, А. В. Ванников, А. Ю. Цивадзе

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

E-mail: van@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 02.07.2008 г.

Проанализированы изображения ансамблей комплексов рутения (II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и аксиально-координированными молекулами триэтилендиамина — $(R_4Pc)Ru(TED)_2$, полученные на атомном силовом микроскопе. На основании сравнительного анализа с данными рентгеноструктурного анализа проведена оценка количества и взаимного расположения (архитектуры) молекул в супрамолекулярных агрегатах в зависимости от природы растворителя и температуры нагрева растворов перед поливом. Установлено, что хранение при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ или нагревание раствора комплекса в тетрахлорэтаноле приводит к образованию устойчивых супрамолекулярных “проводов” длиной до 600 нм и более. Методом z -сканирования изучены нелинейно-оптические характеристики третьего порядка растворов комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в тетрахлорэтаноле.

Изучение на атомном силовом микроскопе (АСМ) агрегации комплексов рутения (II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и аксиально-координированными молекулами триэтилендиамина — $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ (здесь $R_4Pc^{2-} = [4,5,4',5',4'',5'',4''',5''']$ -тетракис-(1,4,7,10,13-пентаоксатридекаметилен)-фталоцианин-ат-ион]) связано с созданием фоторефрактивных композитов на основе непластифицированных полимеров с высокой температурой стеклования, в которых “заморожено” хаотическое распределение допантов, полученное при поливе полимерных слоев из раствора. Ранее разработаны фоторефрактивные (ФР) композиты из полимеров с высокой температурой стеклования (полиимиды, $T_g = 240^\circ\text{C}$, и поливинилкарбазола, $T_g = 200^\circ\text{C}$), и комплексов рутения(II) [1–3]. Применение полимеров с высокой T_g улучшает стабильность композитов, но требует использования наноразмерных нелинейных оптических хромофоров.

При поливе полимерных слоев из раствора возникает хаотическое распределение ориентаций дипольных моментов хромофоров. В жестких полимерах приложенное постоянное электрическое поле не может изменить ориентацию хромофоров и обеспечить ориентационную поляризацию. Нелинейность второго порядка возникает при нецентросимметричном распределении хромофоров. При хаотическом, центросимметричном распределении ориентаций углов (ξ) между главной осью хромофора и направлением поляризуемого электрического поля (E) не равняется нулю только объемная поляризуемость (восприимчивость) третьего порядка:

$$\chi^{(3)} = N\gamma f^4 \langle \cos^4 \xi \rangle, \quad (1)$$

поскольку среднее значение $\langle \cos^4 \xi \rangle = 1/5$. (Здесь N — концентрация хромофоров, γ — молекулярная поляризуемость третьего порядка, $f = (n_0^2 + 2)/3$ — корреляционный фактор Лоренца, который связывает внешнее приложенное поле с локальным полем в среде). В J -агрегатах цианиновых красителей и хромофорах с системой сопряженных связей молекулярная поляризуемость γ растет по соотношению $\gamma \sim I^{2.4 \pm 0.1}$ с увеличением протяженности (I) коллективного электронного возбуждения [4, 5] и достигает высоких значений для наноразмерных образований. Молекулярные фталоцианины демонстрируют большую нелинейность третьего порядка [6]. В работе [7] показано, что олигомеры фталоцианина кремния $SiPcO$ формируют стопки из n олигомеров $(SiPcO)_n$, при этом восприимчивость третьего порядка возрастает в n^3 раз по сравнению с молекулярной формой.

В композитах на основе комплексов рутения (II) заключение об образовании супрамолекулярных ансамблей сделано ранее [8] на основании анализа оптических спектров. В работе [8] сопоставлены оптические спектры комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ в растворе в хлороформе со спектрами, полученных из этого раствора пленок Ленгмюра–Блоджетт. При переходе от растворов к пленкам Ленгмюра–Блоджетт происходит значительное уширение основной Q полосы (655 нм) и смещение границы оптического поглощения в длинноволновую область: от ~ 750 до ~ 850 нм, обусловленное формированием в пленках ансамблей этого комплекса. В полимерных

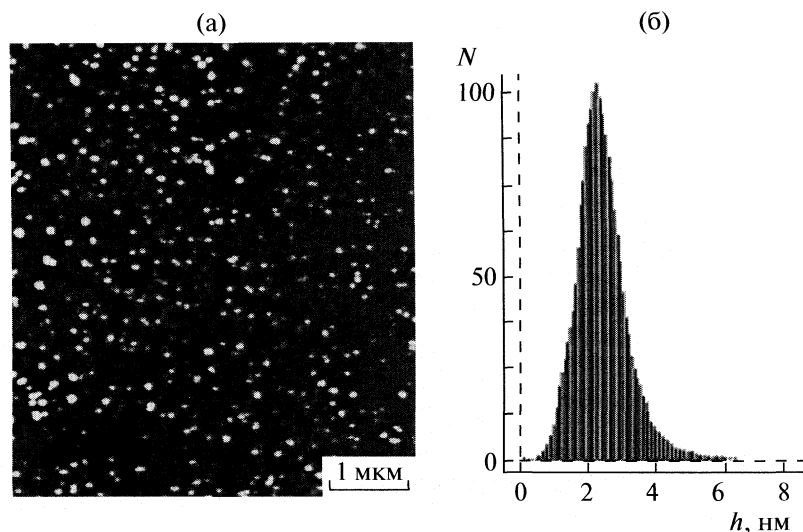


Рис. 1. АСМ-изображение, полученное поливом свежеприготовленного раствора в хлороформе (а) и относительное распределение по высоте (б).

слоях, политых при использовании неоднократно прогретых растворов $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ или $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ оптическое поглощение простирается до 1400–1500 нм [1–3], что согласуется с представлением о формировании супрамолекулярных ансамблей с протяженной системой коллективного электронного возбуждения. Ансамбли ответственны за фотоэлектрическую и ФР-чувствительность в области их собственного оптического поглощения.

Цель работы — получить представление об архитектуре ансамблей комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ и об изменении оптической нелинейности третьего порядка при переходе от молекулярной формы комплексов к супрамолекулярным ансамблям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для измерений на атомном силовом микроскопе получали поливом раствора $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ (1.2×10^{-4} моль/л) в хлороформе (температура кипения $t_b = 61^\circ\text{C}$) или тетрахлорэтане (ТХЭ, $t_b = 147^\circ\text{C}$) на слюдяные диски диаметром 15 мм. При поливе раствор растекался по диску (частично стекал с него) и изображение формировали образования, оставшиеся на слюде после испарения растворителя. Свежеприготовленный раствор комплекса в ТХЭ подвергали пятиминутной ультразвуковой обработке (на установке УЗДН-А) и осуществляли полив на слюдяные диски 1) сразу после этой обработки (свежеприготовленные растворы), 2) после выдерживания этого раствора в течение ~18 ч при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ и 3) после четырехкратного трехминутного нагревания раствора до 70°C (прогретые растворы). При получении прогретых

растворов комплексов в хлороформе осуществляли семикратный прогрев до 50°C и последующее охлаждение до 20°C .

Исследование проводили на атомном силовом микроскопе (АСМ) модели MultiMode с контроллером Nanoscope IV, фирмы Veeco (США). Сканирование изображения осуществлялось в динамическом режиме кремниевыми кантилеверами типа NSG 3 (резонансная частота 80 кГц, коэффициент жесткости 1.1 Н м^{-1}) и NSG 01 (резонансная частота 150 кГц, коэффициент жесткости 5.5 Н м^{-1}) фирмы NT-MDT (Россия). Результаты сканирования обрабатывались при помощи программного обеспечения WSxM 4.11 [9] фирмы Nanotec Electronica (Испания).

Оптическую нелинейность третьего порядка оценивали методом z -сканирования при использовании растворов комплексов $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в ТХЭ без предварительного прогрева, а также после их прогрева.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

АСМ-изображения. АСМ-изображения ансамблей комплексов $(R_4Pc)Ru(TED)_2$, полученные в результате сканирования образцов комплексов, политых на слюдяную подложку из свежеприготовленных растворов в хлороформе и ТХЭ, совпадают и свидетельствуют о том, что в результате испарения основного количества молекул растворителя на поверхности слюды образовались цилиндрические ансамбли диаметром в среднем 50 нм и высотой ~ 2 – 2.5 нм (см. рис. 1а, распределение по высоте на рис. 1б).

Ранее получены рентгеноструктурные данные для монокристалла комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$,

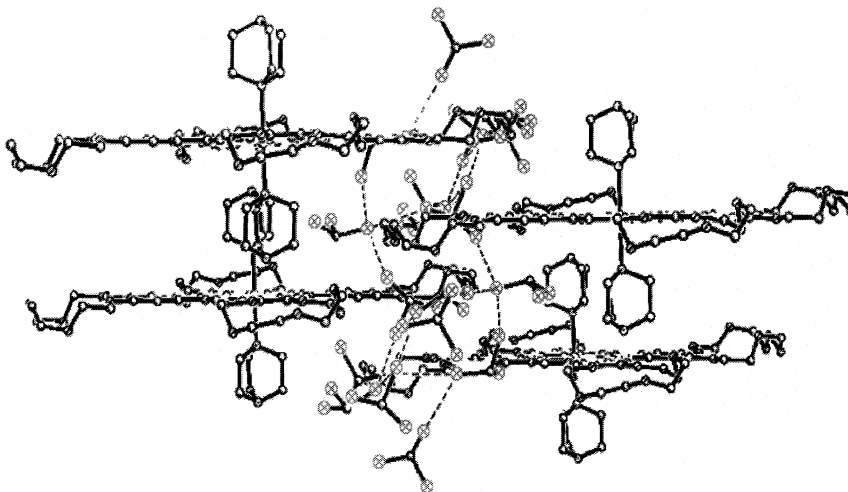


Рис. 2. “Кирпичная кладка” комплексов, построенная на основании рентгеноструктурного анализа.

согласно которым кристаллическая ячейка содержит одну молекулу комплекса и семь молекул хлороформа [10]. Кристаллическая ячейка имеет строение типа “кирпичная кладка”, в которой молекулы хлороформа находятся между краун-эфирными фрагментами соседних фталоцианиновых молекул, связывая их в протяженные супрамолекулярные ансамбли (рис. 2). Необходимо отметить, что данный монокристалл неустойчив и разрушается по мере испарения молекул хлороформа. Можно ожидать, что в образце, полученном из раствора комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в хлороформе, должно наблюдаться аналогичное монокристаллу образование супрамолекулярных ансамблей. Исходя из объема молекулярной ячейки, полученного для монокристалла ($V = 3258.6 \text{ \AA}^3$) и расстояния N...N между крайними азотами молекул триэтилендиамина, равному $9.130 \text{ \AA}$, нами рассчитано среднее количество молекул и молекулярных слоев в образуемых агрегатах. В среднем в агрегатах находится ~ 1200 молекул комплексов, расположенных в трехмолекулярных слоях. ($3.14 \times 250 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} = 3.93 \times 10^6 / 3258.6 \text{ \AA} = 1200$ молекул). Нагревание пленки до 50°C приводит к дальнейшему структурированию молекул. В результате хранения раствора в хлороформе >10 ч и его семикратного нагревания до 50°C с последующим охлаждением максимальное число ансамблей приобретает высоту ~ 4 нм и сохраняет цилиндрическую форму.

Картина кардинально меняется при переходе к раствору в ТХЭ после его хранения при 20°C или нагревания. Изображение, полученное после 18 ч хранения ТХЭ раствора при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, свидетельствует о спонтанной ассоциации этих цилиндрических образований в более крупные “провода” различного размера вплоть до 150 нм длиной. Нагревание ТХЭ раствора до 70°C при-

водит к дальнейшему укрупнению этих образований.

На рис. 3а показано, что в результате четырехкратного трехминутного нагрева свежеприготовленного раствора до 70°C и последующего охлаждения до комнатной температуры ансамбли приобретают форму супрамолекулярных “проводов” длиной до 1 мкм. Представленный на рис. 3б супрамолекулярный “провод” (выделенный овалом на рис. 3а) имеет ширину $100\text{--}150$ нм, высоту $\sim 7\text{--}8$ нм, длину ~ 600 нм (см. рис. 3в) и состоит из 1.6×10^5 молекул, расположенных в 10 молекулярных слоях (рассчитано из данных рентгеноструктурного анализа). Таким образом, природа растворителя играет определяющую роль в процессах самоассоциации исследуемого комплекса.

Оптические спектры, измеренные в свежеприготовленном растворе $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в ТХЭ, после его 18 ч хранения и после нагрева до 70°C , показали, что переформирование цилиндрических образований в “провода” приводит к значительному уширению и снижению оптического поглощения молекулярной формы комплекса (при 627 нм) и его распространению в ближнюю ИК-область. Длинноволновая граница растет с увеличением длины супрамолекулярных ансамблей. Это обеспечивает появление фотоэлектрической и фоторефрактивной чувствительности при 1064 нм [1–3].

Измерение нелинейности третьего порядка. Метод z -сканирования широко применяется для оценки восприимчивости $\chi^{(3)}$ и нелинейного оптического поглощения в твердых матрицах и жидких средах [11, 12]. На рис. 4 показана схема установки z -сканирования. Измеряется попадающая на фотодетектор 5 интенсивность света, когда кварцевая кювета 1 перемещается вдоль оси луча лазера 2, сфокусированного линзой 3. Применя-

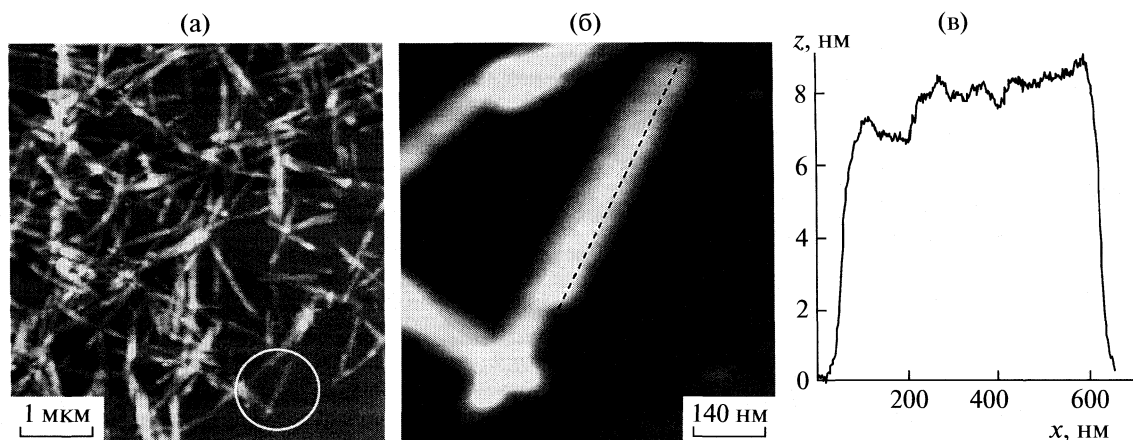


Рис. 3. АСМ-изображение образцов, нанесенных на слюду после четырехкратного трехминутного нагревания раствора до 70°C и последующего охлаждения до комнатной температуры ~20°C (а). Фрагмент изображения, выделенный овалом (б) и размеры агрегата по пунктирной линии (в).

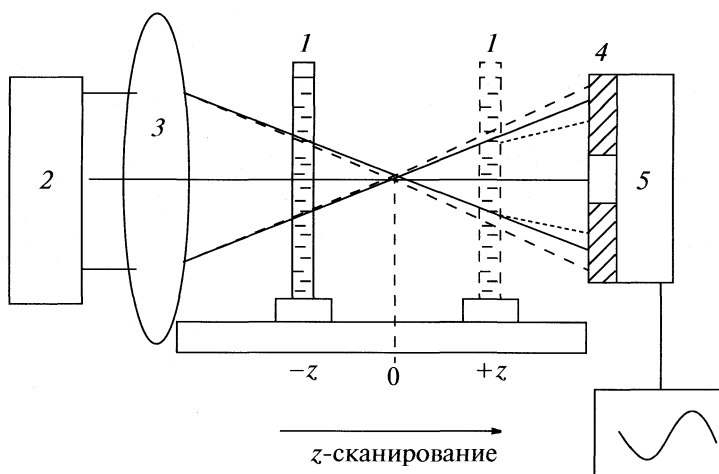


Рис. 4. Схема установки z-сканирования: 1 – передвигающаяся вдоль направления z кварцевая кювета с раствором в ТХЭ комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$, 2 – импульсный Nd : YAG-лазер, 3 – линза, 4 – апертура с отверстием 1.5 мм, 5 – фотодетектор.

ли импульсный Nd : YAG лазер (1064 нм, энергия в импульсе 0.005 Дж и ширина импульса 10 нс). Расстояние от линзы до фокуса составляло 6.5 см. Кювету, толщиной 1 мм, заполняли 6.4×10^{-5} М раствором $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в ТХЭ. После каждого перемещения кюветы включали лазерный импульс и измеряли интенсивность света, прошедшего через кювету. Интервал между импульсами равен 15 с. Радиус и интенсивность луча в фокусе составляли $w_0 = 23$ мкм и $I_0 = 1.8 \times 10^{10}$ Вт/см².

Зависимость интенсивности света от положения кюветы измерена как в присутствии апертуры (диафрагмы) 4 (рис. 4) с отверстием в центре 1.5 мм в диаметре (закрытая апертура), так и в ее отсутствие (открытая апертура).

При высокой интенсивности света объемная поляризация образца $P(E)$ в области $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$

(где w_0 – радиус луча при $z = 0$) приобретает заметный вклад нелинейных компонентов. В растворах при хаотической, centrosymmetric ориентации нелинейных хромофоров, как отмечалось выше, равна нулю восприимчивость второго порядка и $P(E) = \chi^{(1)}E + \chi^{(3)}E^3$ (E – амплитуда электрического поля электромагнитной волны, $\chi^{(1)}$ – линейная восприимчивость). Поскольку $n^2 = 1 + 4\pi P/E$, то

$$n = n_0 + n_2 I_0, \quad (2)$$

где $n_0 = (1 + 4\pi\chi^{(1)})^{0.5}$. В соответствии с формулой (2), в зависимости от знака n_2 показатель преломления n либо возрастает, либо снижается в фокальной области. На рис. 4 показано изменение диаметра луча в результате увеличения коэффициента преломления n при положительном значении n_2 , когда раствор является дополнительной

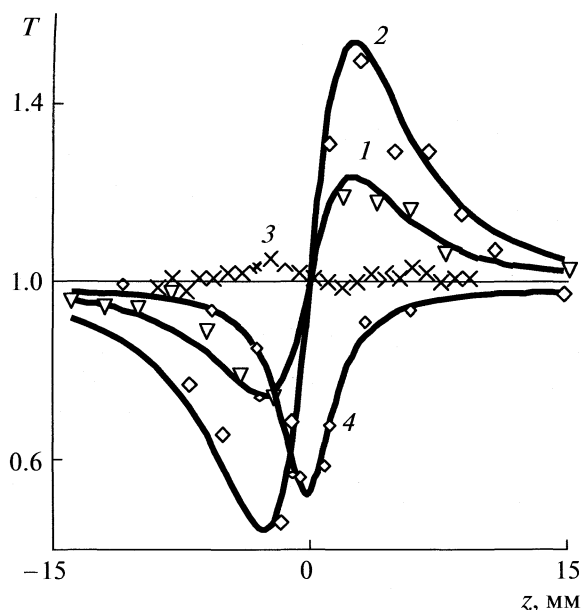


Рис. 5. Зависимости нормализованного пропускания (T) от z координаты, измеренные с закрытой (1–3) и открытой апертурой (4). Кривая 1 – измерения в свежеприготовленном растворе комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$, 6.4×10^{-5} М, 2 и 4 – после прогрева раствора в течение 3 мин при 70°C , 3 – пропускание чистого растворителя ТХЭ.

фокусирующей линзой. Если ячейка 1 находится в области $-z$, то в условиях такого фокусирующего действия раствора, увеличивается диаметр луча, падающего на апертуру (штриховые линии), и уменьшается доля света, падающего в отверстие апертуры. Если ячейка 1 находится в области $+z$, диаметр падающего на апертуру луча уменьшается (пунктирные линии) и увеличивается доля света, падающего в отверстие апертуры. В результате при положительном значении n_2 фотодетектор 5 в присутствии апертуры регистрирует кривую z -сканирования с минимумом в области $-z$ и максимумом в области $+z$.

Интенсивное лазерное излучение в фокальной области индуцирует двухфотонное поглощение, поэтому коэффициент оптического поглощения включает как линейный (α_0), так и нелинейный (β) члены:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I_0. \quad (3)$$

Если апертура отсутствует, то весь свет попадает в фотодетектор, и измеряется изменение интенсивности света за счет нелинейного поглощения в области высоких значений I_0 .

Действительная составляющая восприимчивости третьего порядка связана с n_2 (2) соотношением [12]

$$\begin{aligned} \text{Re}\chi^{(3)} \text{ см}^3/\text{эрг} (\text{esu, electrostatic units}) = \\ = n_2 [10^{-7} c n_0^2 / 12 \pi^2] \text{ или} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{Re}\chi^{(3)} (\text{esu}) = n_2 (n_0^2 / 0.0394),$$

где n_2 в $\text{см}^2/\text{Вт}$, c – скорость света в вакууме в $\text{см}/\text{с}$; $n_0 = 1.5$ для ТХЭ). Нелинейное оптическое поглощение β (3) определяет мнимую составляющую восприимчивости:

$$\text{Im}\chi^{(3)} (\text{esu}) = (\beta \lambda / 4\pi) (n_0^2 / 0.0394), \quad (5)$$

где $\beta \lambda / 4\pi$ в $\text{см}^2/\text{Вт}$.

На рис. 5 продемонстрировано нормализованное пропускание образца (T), определяемое интенсивностью света, попадающего на фотодетектор через закрытый апертурой вход (кривые 1–3), так и при открытой апертуре (кривая 4). Экспериментальные точки измерены при 20°C в свежеприготовленном 6.4×10^{-5} М растворе комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ (кривая 1) и через 5 мин после его однократного трех минутного прогрева при 70°C (кривые 2 и 4). Приведена также кривая 3, измеренная в ТХЭ в отсутствие комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$. Ход кривых 1 и 2 свидетельствует о том, что раствор комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ является фокусирующей линзой как до, так и после нагревания.

Таким образом, в обоих случаях n_2 имеет положительное значение, т.е. не определяется разогревом образца, и обуславливает фазовый набег $\Delta\Phi_0$ электрического вектора луча при $z = 0$ на величину [11, 12]

$$\Delta\Phi_0 = 2\pi n_2 I_0 L_{\text{eff}} / \lambda, \quad (6)$$

где L_{eff} – эффективная длина ($L_{\text{eff}} = \{[1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0\}$, $L = 0.1$ см), $\lambda = 1064$ нм. Из оптических спектров определено, что $L_{\text{eff}} \sim 0.1$ см в исходных образцах и $L_{\text{eff}} = 0.098$ см после прогрева. Сплошные кривые на рис. 5 построены путем аппроксимации значения $\Delta\Phi_0$ к экспериментальным точкам по соотношению [11]

$$T = 1 - 4\Delta\Phi_0 x / (x^2 + 9)(x^2 + 1), \quad (7)$$

где $x = z/z_0$ и $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda = 2$ мм. Величина $\Delta\Phi_0 = 1.2$ (кривая 1 на рис. 5) соответствует экспериментальным точкам пропускания T с закрытой апертурой раствора до нагрева. Отсюда, можно оценить по уравнению (6) произведение $n_2 I_0 = 0.0002$ и при $I_0 = 1.8 \times 10^{10}$ Вт/см² определить значение $n_2 = 1.14 \times 10^{-14}$ см²/Вт. Действительная часть восприимчивости, рассчитанная по формуле (4), составляет $\chi^{(3)} = 6.5 \times 10^{-13}$ esu.

Если предположить, что в восприимчивость свежеприготовленного раствора подавляющий вклад вносит молекулярная форма комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ (см. рис. 1а), количество которой равно $N = N_A \times 6.4 \times 10^{-5}$ (N_A – число Авогадро), то согласно соотношению (1) поляризуемость отдельной молекулы в вакууме составит $\gamma = 4.5 \times 10^{-32}$ esu ($n_0 = 1.5$ для ТХЭ). В результате 3 мин прогрева при 70°C наполовину снизилось оптическое погло-

шение при 627 нм. Можно предположить, что это связано с переходом половины растворенных молекул $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в состав супрамолекулярных ансамблей, что должно приводить к двукратному снижению восприимчивости молекулярной формы (т.е. на величину $6.5 \times 10^{-13}/2 = 3.25 \times 10^{-13}$ esu.). После прогрева (рис. 5, 2) фазовый набег увеличивается до $\Delta\Phi_0 = 2.7$. Следовательно, по уравнению (6) можно оценить, что $n_2 I_0 = 0.00046$, т.е. при $I_0 = 1.8 \times 10^{10}$ Вт/см² величина $n_2 = 2.6 \times 10^{-14}$ см²/Вт и $\chi^{(3)} = 1.5 \times 10^{-12}$ esu. После образования супрамолекулярных ансамблей суммарная восприимчивость включает вклады как молекулярной формы, $\chi^{(3)} = 3.25 \times 10^{-13}$ esu, так и супрамолекулярных ансамблей $\chi^{(3)} = (1.5 \times 10^{-12} - 3.25 \times 10^{-13}) = 1.17 \times 10^{-12}$ esu. Отсюда следует, что поляризуемость, рассчитанная на отдельную молекулу, возрастает в 3.6 раз, когда индивидуальная молекула переходит в состав ансамбля. Этот эффект может быть обусловлен увеличением протяженности коллективного электронного возбуждения.

На рис. 5 приведено также нормализованное пропускание (кривая 4), измеренное при открытой апертуре после 3 мин прогрева раствора при 70°C. В этих условиях, как отмечалось выше, лазерный луч полностью попадает на фотодетектор. При открытой апертуре пропускание определяет-ся зависимостью [12]

$$T = \ln(1 + q_0/(1 + x^2))/[q_0/(1 + x^2)], \quad (8)$$

где $q_0 = \beta I_0 L_{\text{эф}}$. Рассчитанная при $q_0 = 0.8$ кривая 4 хорошо соответствует экспериментальным точкам. Отсюда следует, что $\beta = 4.5 \times 10^{-10}$ см/Вт, $\beta\lambda/4\pi = 3.8 \times 10^{-15}$ см²/Вт и мнимая составляющая восприимчивости равна $\text{Im}(\chi^{(3)}) = 2.2 \times 10^{-13}$ esu. Таким образом, восприимчивость 6.4×10^{-5} М раствора комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в присутствии супрамолекулярных ансамблей составляет

$$\chi^{(3)} = \{[\text{Re}(\chi^{(3)})]^2 + [\text{Im}(\chi^{(3)})]^2\}^{0.5} = 1.72 \times 10^{-12} \text{ esu.}$$

Следует заметить, что приведенные значения могут быть несколько занижены из-за возможного нагрева, который приводит к объемному расширению раствора, снижению плотности комплекса и, соответственно, к снижению коэффициента преломления n .

Таким образом, проведен анализ АСМ-изображений ансамблей комплексов $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в образцах, полученных при поливе на слюду растворов комплекса в хлороформе и тетрахлорэтано. На основании сравнительного анализа полученных данных и результатов рентгеноструктурного анализа комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ проведена оценка количества и взаимного расположения

(архитектуры) молекул в супрамолекулярных агрегатах в зависимости от природы растворителя и температуры нагрева растворов перед поливом. Установлено, что при использовании раствора комплекса в тетрахлорэтано нагревание до 70°C приводит к образованию устойчивых супрамолекулярных “проводов” длиной до 600 нм и более. Показанные на рис. 3 супрамолекулярные ансамбли ответственны за оптическое поглощение в ближней ИК-области.

Методом z -сканирования изучены нелинейно-оптические характеристики третьего порядка растворов комплекса в тетрахлорэтано. Величина и знак восприимчивости измерены в растворах молекулярного комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ и супрамолекулярных ансамблей. Поляризуемость молекулы в вакууме близка к значению $\gamma = 4.5 \times 10^{-32}$ esu. Поляризуемость, относящаяся к индивидуальной молекуле, возрастает в 3.6, когда она переходит в состав супрамолекулярного ансамбля.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проектов № 07-03-13547, 08-03-00125 и 08-03-00835) и Международного научно-технического центра (проект 3718).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванников А.В., Гришина А.Д., Горбунова Ю.Г и др. // Докл. АН. 2005. Т. 403. № 4. С. 489.
2. Ванников А.В., Гришина А.Д., Горбунова Ю.Г и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80 № 3. С. 537.
3. Гришина А.Д., Коннов Ф.Ю., Горбунова Ю.Г и др. // Там же. 2007. Т. 41. № 6. С. 1122.
4. Шелковников В.В., Марков Р.В., Плеханов А.И. и др. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 4. С. 295.
5. Kusyk M.G. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 6. P. 1218.
6. de la Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 9. P. 3723.
7. Manas E.S., Spano F.C., Chen L.X. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 3. P. 707.
8. Арсланов В.В., Горбунова Ю.Г., Селектор С.Л. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2426.
9. Horcas I., Fernandez R., Gomes-Rodriguez J.M. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78. P. 013705.
10. Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Nefedov S.E., Tsi-vadze A.Yu. // Mendelev Comm. 2004. V. 14. № 5. P. 193.
11. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T-H. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1990. V. 26. № 4. P. 760.
12. Sutherland R.L. Handbook of Nonlinear Optics. N.Y.: Marcel Dekker, Inc. 1996. Ch. 6–10.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.253.4+547.255.6

СТРОЕНИЕ МОНОМЕРНЫХ НЕСОЛЬВАТИРОВАННЫХ И СЛАБОСОЛЬВАТИРОВАННЫХ $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$ и $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Cu}$

© 2009 г. П. М. Полещук, П. И. Демьянов, В. С. Петросян

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

E-mail: pdem@org.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 13.11.2008 г.

С использованием теории функционала плотности изучено строение различных изомеров $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$ (**1**), $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Cu}$ (**2**), $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li} \cdot 2\text{Me}_2\text{O}$ (**3**) и $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Cu} \cdot 2\text{Me}_2\text{S}$ (**4**) в газовой фазе. Показано, что изомеры соединений **1** и **3** являются типичными купратами, тогда как изомеры соединений **2** и **4** следует рассматривать скорее как несольватированные и сольватированные димеры метилмеди соответственно. Рассмотрены причины отличия строения **2** и **4** от **1** и **3** соответственно. Вычислены энергии сольватации **1** двумя молекулами диметилового эфира (~34 ккал/моль) и **2** двумя молекулами диметилсульфида (~36 ккал/моль), а также энергии диссоциации всех изученных соединений на диметилкупратный анион и соответствующий катион. Найдено, что при почти одинаковой энергии сольватации **1** и **2** превращение **2** в **4** приводит к намного большему снижению энергии диссоциации, чем превращение **1** в **3**.

В настоящее время большое число реакций органического синтеза основано на использовании медьорганических реагентов. Из них простейшими и наиболее широко используемыми являются гомокупраты $(\text{R}_2\text{Cu})\text{M}$ (R – органическая группа, $\text{Cu} = \text{Cu}^I$, M = однозарядный катион металла, обычно щелочного), называемые также реагентами Гилмана. Эти реагенты используются, как правило, для создания $\text{C}-\text{C}$ -связей [1–5]. Однако, несмотря на более чем семидесятилетнее использование и многолетнее теоретическое изучение гомокупратов [6–9], много неясного остается в строении этих соединений и в том, как это строение влияет на реакционную способность купратов [4, 10].

Известно, что строение наиболее изученного диметилкупрата лития, $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$, и его реакционная способность сильно зависят от силы взаимодействия растворителя и/или сольватирующей добавки с Li^+ [4, 10]. Однако теоретические исследования гомокупратов ограничивались до недавнего времени изучением строения диметилкупратного аниона [6–8], $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$, а также несольватированного или сольватированного $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$, причем сольватация катиона лития моделировалась молекулами воды [6–8]. Авторами [11] установлено, что $\text{C}-\text{H}$ -связи молекул растворителя или лиганда, связанного с катионом в $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$, могут образовывать многоцентровые водородные связи с разными атомами $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$. Даже $\text{C}-\text{H}$ -связи метана и пропана могут образовывать водородные связи со свободным $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ -анионом [12].

Полученные данные [11, 12] свидетельствуют о том, что при повышении кислотности $\text{C}-\text{H}$ -связей растворителя (лиганда) сила взаимодействия

этих связей с $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ должна возрастать. Следует ожидать, что молекулы воды, обладающие намного большей кислотностью, должны еще сильнее взаимодействовать с $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ при моделировании сольватации $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$ водой. Наш многолетний опыт по теоретическому изучению купратов показал, что действительно моделирование сольватации водой может приводить к совершенно нереальным результатам. Таким образом, прежние результаты [6–8] по влиянию сольватации катиона лития молекулами воды на строение $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$ должны быть пересмотрены, моделируя сольватацию эфирными или другими аналогичными растворителями.

В настоящей работе изучено строение мономерных $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$ (**1**) и $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Cu}$ (**2**), сольватированных двумя молекулами диметилового эфира (Me_2O) – **3** и диметилсульфида (Me_2S) – **4** соответственно. В целях сравнения, а также для выяснения влияния молекул растворителя на строение рассматриваемых соединений в работе также изучено строение несольватированных **1** и **2**. Особое внимание в работе уделено слабым взаимодействиям между $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ и $\text{C}-\text{H}$ -связями молекул растворителя, сольватирующими Li^+ и Cu^+ . Для этих целей использовались топологический анализ распределения электронной плотности в рамках квантовой теории атомов в молекулах [13] (КТАВМ), а также метод NBO, основанный на натуральных связевых орбиталях [14].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Проведение расчетов

Проведенные в работе вычисления осуществлялись с использованием программного пакета NWChem-5.0 [15]. Для оптимизации геометрий изучаемых молекулярных систем использовался гибридный обменно-корреляционный (GGA) функционал B97-1 [16]. Выбор этого функционала связан с тем, что расчеты в его приближении являются одними из тех, которые, наряду с MP2-расчетами, дают наилучшее описание энергий связывания комплексов с переносом заряда, слабосвязанных комплексов и несвязывающих взаимодействий [17]. Для атомов C, H, Li, O и S использовался 6-31+G(*d*) базис Попла [18], в то время как для атома меди применялись Штутгартский десятиэлектронный остоновый псевдопотенциал [19] и сжатый скалярный 19-ти электронный валентный базисный набор [20], учитывающие скалярные релятивистские эффекты. В дальнейшем эта совокупность базисных наборов будет обозначаться как SB. Показано, что строение и энергетические характеристики (Me₂Cu)Li · 2Me₂O, рассчитанные в приближении B97-1/SB, близки к таковым, рассчитанным с использованием как MP2/SB уровня теории, так и MP2- и B97-1-методами с применением расширенного базисного набора, включающего aug-cc-pVDZ-базис [21] на атомах C, H и O. Таким образом, применение B97-1/SB-метода, расчеты с использованием которого существенно более быстры и дешевы, полностью оправдано.

Полноэлектронный трехэкспонентный базисный набор *def2-TZVPP* [22, 23] (без *g*-функций) для всех атомов, обозначаемый далее как TZVPP, использовался для вычисления энергий оптимизированных молекулярных систем. Отсутствие *g*-функций практически не влияет [12, 22] на энергии и другие свойства изучаемых систем.

Энергии всех оптимизированных молекулярных систем исправлялись на энергии нулевых колебаний (ЭНК), рассчитанных с использованием B97-1/SB-уровня теории. Так как в литературе отсутствуют данные по коэффициентам масштабирования B97-1/SB рассчитанных гармонических частот и ЭНК, то последние использовались без масштабирования. Исправленные энергии использовались для нахождения относительных энергий E_{rel} . Энергии сольватации (E_{solv}) и гетеролитической диссоциации (E_{dis}) изучаемых соединений на (Me₂Cu)[–] и соответствующий катион также рассчитывались с учетом ЭНК.

Волновые функции B97-1/*def2-TZVPP*, необходимые для анализа в рамках КТАВМ [24] распределения электронной плотности в оптимизированных системах, получались с использованием программного пакета Gaussian 03 [24] и базисного набора *def2-TZVPP*. Поиск критиче-

Таблица 1. Относительные энергии (E_{rel} , ккал/моль) и энергии диссоциации (E_{dis} , ккал/моль – значения в скобках) для **1** и **2**

Соединение	B97-1/SB	B97-1/TZVPP//B-971/SB
1a , C _s	0.0 (136.4)	0.0 (138.1)
1b , C _s	18.5 (117.9)	17.8 (120.3)
1c , C _{2v} (TS1)	3.2, 3.2*	3.0
1d , C _s (TS2)	23.3	21.4
2a , C _s	0.0 (182.8)	0.0 (177.4)
2b , C _s	7.0 (175.8)	7.6 (169.8)
2c , C _{2v} (TS1)	12.7	12.3
2d , C _s (TS2)	9.4	10.3

* MP2-расчет [6].

ских точек, вычисления молекулярных графов [13], вычисления зарядов *q* на атомах и индексов делокализации [25–27] ($\delta(A, B)$) проводились с использованием программы AIM-2000 [28]. NBO-анализ [14] для B97-1/*def2-TZVPP* рассчитанных молекулярных систем, осуществлялся с использованием подпрограммы NBO Version 3.1, встроенной в Gaussian 03.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты в приближении B97-1/SB обнаруживают на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) несольватированного диметилкупрата лития два его изомера **1a** и **1b** (рис. 1). Изомеру **1a** соответствует на ППЭ глобальный минимум, а изомеру **1b** – локальный минимум. Относительные энергии **1a–1d** и энергии диссоциации **1a** и **1b** на свободные (Me₂Cu)[–] и Li⁺ указаны в табл. 1. Некоторые межъядерные расстояния (*d*) и валентные углы (ϕ) в оптимизированных системах приведены в табл. 2. Сравнение длин связей C1–Cu, C2–Cu и C1–Li в **1a** и **1c** с имеющимися литературными данными (табл. 2) показывает, что расчеты в приближении B97-1 действительно приводят к результатам, более близким к данным MP2, чем B3LYP-расчетов.

Согласно расчетам в приближении B97-1/SB, атом лития в **1a** расположен в одной плоскости с двумя атомами углерода и меди, при этом валентный угол $\phi(\text{LiCuC1}) = 57.1^\circ$. Длины C–Cu-связей в **1a** различны (2.011 и 1.920 Å), при этом C1–Cu на 0.05 Å длиннее, а C2–Cu на 0.04 Å короче, чем в свободном (Me₂Cu)-анионе (1.960 Å), оптимизированном в том же приближении. Это обусловлено тем, что, согласно данным NBO, литий взаимодействует не только с C1 и Cu, но и с электронной плотностью связи C1–Cu, что ослабляет взаимодействие и увеличивает расстояние между C1 и Cu. Ослабление взаимодействия Cu с C1 приводит, по-видимому, к усилению взаимодей-

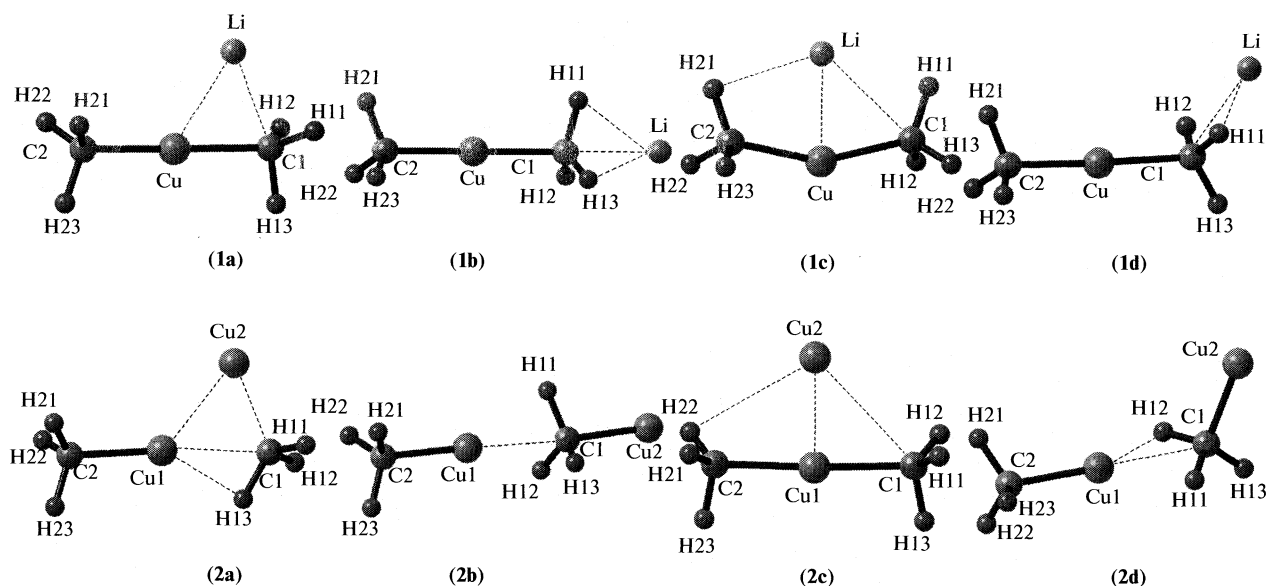


Рис. 1. Оптимизированные в приближении B97-1/SB изомеры $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$ (**1**) и $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Cu}$ (**2**) и переходные состояния между ними.

ствия атома Cu с C2 и, как следствие, к сокращению связи C2–Cu по сравнению с ее длиной в свободном $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ и приближению $d(\text{C2}–\text{Cu})$ к $d(\text{C}–\text{Cu})$ в MeCu (1.889, B97-1/SB; 1.881 Å, экспериментально измеренная величина r_m [29]).

На основании MP2-расчетов сделан вывод о том, что положительно заряженный атом лития взаимодействует с отрицательно заряженным атомом C1 электростатически [6]. Об этом, по мнению авторов, свидетельствует положительное значение плотности электронной энергии (H_b) в критической точке (3, –1), т.е. в связевой критической точке, СКТ, между атомами Li и C1. Согласно данным B97-1/SB-расчетов, величина H_b в аналогичной СКТ для купрата **1a** также положительна (0.002 а.е.), при этом связевой путь C1–Li ($\text{BP}_{\text{C1–Li}}$) сильно искривлен по направлению к Cu–C1-связи, и потому длина этого пути (2.110 Å) суще-

ственно больше межъядерного расстояния Li–C1 (2.050 Å). В свою очередь $\text{BP}_{\text{C1–Cu}}$ искривлен в сторону атома лития и потому его длина (2.015 Å) слегка больше $d(\text{C1–Cu}) = 2.011$ Å. Такие формы $\text{BP}_{\text{C1–Li}}$ и $\text{BP}_{\text{C1–Cu}}$ позволяют полагать [12], что в связывании Li^+ с $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ определенную роль играет и взаимодействие катиона с C1–Cu связью (см. выше).

Переходное состояние **1c** имеет симметрию C_{2v} , лежит на ППЭ на ~3 ккал/моль выше изомера **1a** и характеризуется мнимой частотой 171 i cm^{-1} . Эта частота отвечает колебанию лития между C1 и C2 в плоскости Li–C1–Cu–C2, указывая на то, что **1c** является переходным состоянием между вырожденными C1–Li с C2–Li изомерами **1a**. Длина C–Cu связи в **1c** всего на 0.003 Å больше, чем в свободном $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$, оптимизированном в приближении B97-1/SB. В **1c** атом лития имеет

Таблица 2. Избранные межъядерные расстояния (d , Å) и валентные углы (φ , °) для **1** и **2**

Параметр	1a	1b	1c	1d	Параметр	2a	2b	2c	2d
$d(\text{C1–Cu})$	2.011, 2.009 ^a , 2.039 ^b	1.986	1.963, 1.971 ^a	1.974	$d(\text{C1–Cu1})$	2.212	2.223	1.940	2.277
$d(\text{C2–Cu})$	1.920, 1.916 ^a , 1.933 ^b	1.924	1.963, 1.971 ^a	1.926	$d(\text{C2–Cu1})$	1.910	1.902	1.940	1.898
$d(\text{C1–Li})$	2.050, 2.058 ^a , 2.060 ^b	2.036	2.579, 2.574 ^a	2.096	$d(\text{C1–Cu2})$	1.958	1.898	2.904	1.890
$d(\text{Cu–Li})$	2.257		2.112		$d(\text{Cu1–Cu2})$	2.361		2.201	
$d(\text{H11–Li})$		2.072	2.387 ^c	1.808				3.124 ^d	1.938 ^e
$d(\text{H13–Li})$		2.082							
$\varphi(\text{C1CuC2})$	179.1, 179.9 ^a , 177.5 ^b	179.9	156.9, 155.4 ^a	178.0	$\varphi(\text{C1Cu1C2})$	183.7	178.1	177.7	177.8
$\varphi(\text{LiC1Cu})$	67.5	179.5	53.4	126.4	$\varphi(\text{Cu2C1Cu1})$	68.7	173.1	49.3	112.4

^a MP2-Расчет [6], ^b B3LYP-расчет [7], ^c $d(\text{H11–Li}) = d(\text{H21–Li})$, ^d $d(\text{H22–Cu2})$, ^e $d(\text{H12–Cu1})$.

высокий положительный заряд ($q = 0.910$), тогда как атомы C1, C2 и водорода заряжены отрицательно: рассчитанные в рамках КТАВМ заряды на атомах C1, C2, H11, H12, H13 равны -0.374 , -0.374 , -0.117 , -0.033 , -0.033 соответственно.

Атом лития в **1c** расположен на одинаковом расстоянии ($2.579 \text{ \AA}$) от C1 и C2. Расстояния от Li до H11 и H21 также одинаковы и составляют $2.387 \text{ \AA}$. Одинаковое расположение атома лития относительно атомов C1- и C2-метильных групп свидетельствует о равносильном взаимодействии лития с этими группами. Очевидно, это взаимодействие довольно сильное, и притяжение метильных групп к Li⁺ приводит не только к существенному изгибанию (Me₂Cu)[−] аниона ($\phi(\text{C1CuC2}) = 157^\circ$), но и к уменьшению $d(\text{Li}—\text{Cu})$ на $0.15 \text{ \AA}$ по сравнению с этой величиной в **1a**. Еще одна особенность строения **1c** заключается в том, что в нем метильные группы повернуты на 60° относительно их положения в **1a**.

В изомере **1b** валентный угол LiC1Cu равен 179.5° , и потому атом лития значительно удален от атомов C2 и Cu. Таким образом, в **1b** нет прямого взаимодействия атома лития ($q = 0.910$) с C2, Cu и электронной плотностью между ними. В отсутствие этих взаимодействий **1b** можно рассматривать формально как аддукт метилмеди с метиллитием, в котором Li⁺ взаимодействует с отрицательно заряженным C1 ($q = -0.480$) и гидридными атомами H11, H12 и H13 ($q = -0.073$, -0.070 и -0.070 соответственно). Взаимодействие атома лития только с C1-метильной группой в **1b** неспособно стабилизировать (Me₂Cu)[−] анион в такой же степени, как в **1a**. Именно поэтому изомер **1b** на ~ 18 ккал/моль менее устойчив, чем **1a** и может превратиться в последний через переходное состояние **1d**. Высота барьера перехода **1b** в **1a** составляет $4\text{--}5$ ккал/моль, а **1a** в **1b** более 20 ккал/моль (табл. 1). Разность в энергиях **1b** и **1a** и высоты барьеров между ними показывают, что участие изомера **1b** в реакциях (Me₂Cu)Li с какими либо субстратами маловероятно.

Для **2**, так же как и для **1**, найдены четыре стационарные точки, расположенные на ППЭ вдоль координаты, соответствующей изменению валентного угла Cu2C1Cu1. Первые две стационарные точки — это минимумы на ППЭ, соответствующие изомерам **2a** (глобальный минимум) и **2b** (локальный минимум). Две другие стационарные точки отвечают переходным состояниям **2c** и **2d**.

Валентные углы Cu2C1Cu1 (68.7°) и Cu2Cu1C1 (50.6°) в **2a** сравнимы с $\phi(\text{LiC1Cu})$ (67.5°) и $\phi(\text{LiCuC1})$ (57.1°) соответственно в **1a**. Однако между **1a** и **2a** имеются существенные различия. Во-первых, по сравнению со свободным (Me₂Cu)[−], удлинение связи Cu1—C1 в **2a** ($0.25 \text{ \AA}$) в пять раз больше, чем в **1a** ($0.05 \text{ \AA}$). Это связано, по-видимому, с тем, что в **2a** сродство катиона (Cu2)⁺ к карбанионному центру C1 намного больше, чем у

Li⁺ в **1a**, и потому величина $d(\text{C1}—\text{Cu2})$ в **2a** заметно меньше $d(\text{C1}—\text{Li})$ в **1a**, несмотря на то, что размер (Cu2)⁺ (ионный радиус, r_c , равен $1.29 \text{ \AA}$) [30] намного больше размера Li⁺ ($r_c = 0.62 \text{ \AA}$) [31]. Более сильное взаимодействие (Cu2)⁺ с C1 ослабляет взаимодействие Cu1 с C1, и это приводит к усилению взаимодействия Cu1 с C2 и сокращению связи C2—Cu1 на $0.01 \text{ \AA}$ по сравнению с ее длиной в **1a**. В **2a** расстояние между Cu(2) и Cu(1) довольно мало ($2.361 \text{ \AA}$). С одной стороны, это может быть связано с сильным Cu2—C1 взаимодействием, приводящем в том числе и к приближению Cu2 к Cu1.

Нельзя исключить, однако, что купрофильное ($d^{10}\text{--}d^{10}$) взаимодействие [32–34] между Cu2 и Cu1 тоже может содействовать сближению Cu2 и Cu1. Последнее предположение подтверждается данными NBO-анализа, согласно которым общая энергия стабилизации (E_{st}^t) донорно-акцепторного взаимодействия между Cu2 и Cu1 составляет 2.41 ккал/моль, при этом Cu1 → Cu2 донирование вносит, по вполне понятным причинам ($q(\text{Cu1}) = 0.354$, $q(\text{Cu2}) = 0.371$), наибольший вклад (1.86 ккал/моль) в эту энергию. По-видимому, повышенное сродство Cu2 к C1 и особенно одновременное взаимодействие C1 с Cu1 и Cu2 приводят к изменению конфигурации C1-метильной группы в **2a** по сравнению с таковой в **1a** (рис. 1). В **1a** и **2a** изогнутый диметилкупратный анион по-разному ориентирован относительно катиона. Так, в **1a** атом Cu1 (вершина аниона) направлен в сторону, противоположную Li⁺ (направленный угол [12, 35] $\phi(\text{C1Cu1C2}) = 179.1^\circ$), а в **2a** к катиону (Cu2)⁺ ($\phi(\text{C1Cu1C2}) = 183.7^\circ$).

Приведенные данные показывают, что **2a** можно рассматривать скорее как димер метилмеди, а не как диметилкупрат меди. Как известно [36], несольватированные медьорганические соединения предпочитают существовать в виде агрегатов за счет образования каждым органическим остатком мостиковых связей с двумя атомами меди. Эти связи являются электронодефицитными трехцентровыми, двухэлектронными. И только сильная сольватация одного из двух атомов Cu^I, как в редких примерах $\{(\text{Mes}_2\text{Cu})^-[\text{Cu}(\text{dppe})_2]^+\}$ (dppe = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан) [37], $\{(\text{Me}_2\text{Cu})^-[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]^+\}$ [38], $\{[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^-[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4]^+\}$ [38] и $\{[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^-[\text{Cu}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^+\}$ [38], приводит к тому, что бис(метилмедь), бис(метилмедь) и бис{[(триметилсиллил)метил]медь} превращаются в перечисленные купраты меди, которые, по мнению некоторых исследователей [36, 38, 39], существуют даже в кристалле в виде сольватно-разделенных ионных пар или свободных ионов.

В рассчитанном колебательном спектре **2c** (симметрия C_{2v}) присутствует мнимая частота ($127.3i \text{ см}^{-1}$), соответствующая колебанию атома Cu2 между атомами C1 и C2 в плоскости Cu2—C1—

Таблица 3. Относительные энергии (E_{rel} , ккал/моль) и энергии диссоциации (E_{dis} , ккал/моль — значения в скобках) для **3** и **4**

Соединение	B97-1/SB	B97-1/TZVPP//B-971/SB
3a , C_1	0.0 (102.8)	0.0 (104.0)
3b , C_1	14.5 (88.3)	14.0 (90.0)
3c , C_2 (TS1)	2.8	3.0
3d , C_1 (TS2)	15.1	14.2
3e , C_s (TS3)	14.6	14.1
4a , C_1	0.0 (106.2)	0.0 (107.9)
4b , C_1	9.6 (96.6)	11.2 (96.7)
4c , C_2 (TS1)	5.50	5.98
4d , C_1 (TS2)	12.1	13.8

Cu1—C2. Таким образом, **2c** является переходным состоянием между вырожденными C1—Cu2 и C2—Cu2-изомерами **2a**. Энергия этого переходного состояния (12–13 ккал/моль) примерно в 4 раза больше энергии аналогичного переходного состояния (**1c**) для **1a**. Это может быть связано с тем, что в **2c** менее заряженный (по сравнению с Li в **1c**) атом Cu2 ($q = 0.392$) слабее, чем Li в **1c**, взаимодействует с Me_2Cu фрагментом и потому в меньшей мере стабилизирует **2c**. Подтверждением слабого взаимодействия Cu2 с Me_2Cu -фрагментом в **2c** могут быть более длинные расстояния Cu2—C (2.904 Å) по сравнению с $d(\text{C1—Cu2}) = 1.958$ Å в **2a** и $d(\text{C1—Li}) = 2.579$ Å в **1c**. Более слабое взаимодействие атома Cu2 с Me_2Cu фрагментом приводит к существенно меньшему притяжению отрицательно заряженных C1- и C2-метильных групп к положительно заряженному атому Cu2. В результате этого угол C1—Cu1—C2 в **2c** (177.7°) становится близким к 180°. Несмотря на более слабое взаимодействие атома Cu2 с Me_2Cu -фрагментом, $d(\text{Cu1—Cu2})$ в **2c** (2.201 Å) существенно меньше $d(\text{Cu1—Cu2})$ не только в **2a** (2.361 Å), но даже межъядерного расстояния в Cu2 (2.2197 Å) [40] и $d(\text{Cu—Cu})$ в комплексе димерного гидрида меди (2.306 Å) [41]. Последнее Cu—Cu-расстояние является самым коротким из всех найденных экспериментально в комплексах меди. С учетом рассмотренных данных очень близкий подход Cu2 к Cu1 в **2c** может быть объяснен только купрофильным взаимодействием между этими атомами. К сожалению, NBO-анализ разбивает систему **2c** на структурные единицы $\text{H}_3\text{C1Cu1Cu2}$ и $\text{H}_3\text{C2}$, что не позволяет найти величины E_{st} для донорно-акцепторных взаимодействий между Cu2 и Cu1 в этой системе.

В **2b** величина $d(\text{C1—Cu1})$ (2.223 Å) еще больше, а $d(\text{C2—Cu1})$ меньше, чем в **2a** (табл. 2), при этом в первой молекуле $\phi(\text{Cu2C1Cu1}) = 173.1^\circ$. Величины межъядерных расстояний C—Cu в **2b** и в **2d** (табл. 2) близки к межъядерному расстоянию

Cu—C (1.889 Å) в B-971/SB-оптимизированной метилмеди. Эти данные показывают, что **2b** и **2d** следует рассматривать скорее как димеры метилмеди.

В твердой фазе катионы димерных и полимерных диметилкупратов лития сольватированы во многих случаях молекулами простых эфиров или даже Me_2S [36, 39]. В мономерных, димерных и полимерных медьорганических соединениях атомы Cu^I тоже могут быть сольватированы Me_2S или другими серосодержащими растворителями, такими как тетрагидротиофен [36, 39]. Эти растворители придают медьорганическим соединениям большую устойчивость и реакционную способность, чем эфир или ТГФ [42]. Поэтому в настоящей работе влияние сольватации на строение купратов изучено на примере $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li} \cdot 2\text{Me}_2\text{O}$ (**3**) и $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Cu} \cdot 2\text{Me}_2\text{S}$ (**4**), т.е. диметилкупрата лития с катионом, сольватированным двумя молекулами Me_2O , и диметилкупрата меди, в котором катион Cu^+ сольватирован двумя молекулами Me_2S .

Структуры оптимизированных изомеров **3** и **4** и переходных состояний между изомерами **3** и изомерами **4** показаны на рис. 2 и 3 соответственно. Относительные энергии оптимизированных систем приведены в табл. 3, а некоторые межъядерные расстояния, длины связевых путей и валентные углы перечислены в табл. 4 и 5.

Для $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li} \cdot 2\text{Me}_2\text{O}$ самым низким по энергии является изомер **3a** (рис. 2), который образуется из несольватированного **1a** присоединением двух молекул Me_2O . Согласно B97-1/SB- и B97-1/TZVPP//B-971/SB-расчетам, превращение **1a** в **3a** экзотермично, и ему соответствует энергия сольватации, E_{solv} , 35.3 и 33.4 ккал/моль соответственно.

Сравнение данных табл. 1 и 3 показывает, что сольватация катиона лития в $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$ приводит к существенному уменьшению (на ~34 ккал/моль) его энергии диссоциации. Это, безусловно, связано с отдалением сольватированного катиона лития от $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ -аниона. Так, в **1a** величины $d(\text{Cu—Li}) = 2.257$ Å, $d(\text{C1—Li}) = 2.050$ Å, а в **3a** эти значения равны 2.383 и 2.145 Å соответственно. Превращение **1a** в **3a** сопровождается сокращением C1—Cu-связи на 0.019 Å и удлинением C2—Cu-связи на 0.012 Å. Другие связи и валентные углы не претерпевают значительных изменений. Так $\phi(\text{LiC1Cu})$ и $\phi(\text{C1CuC2})$ изменяются соответственно от 67.5 и 179.1° в **1a** до 70.3 и 178.7° в **3a**. Такое малое изменение $\phi(\text{C1CuC2})$ при образовании **3a** можно объяснить появлением дополнительных взаимодействий между молекулами растворителя Me_2O и анионом. Действительно, топологический анализ распределения электронной плотности обнаруживает в молекулярном графе **3a** связевый путь $\text{BP}_{\text{C1—H31}}$ между C1 и H31 одной из молекул Me_2O , а также $\text{BP}_{\text{Cu—H51}}$ между атомом меди и H51 другой молекулы Me_2O . Длина $\text{PB}_{\text{C1—H31}}$ (3.791 Å) значи-

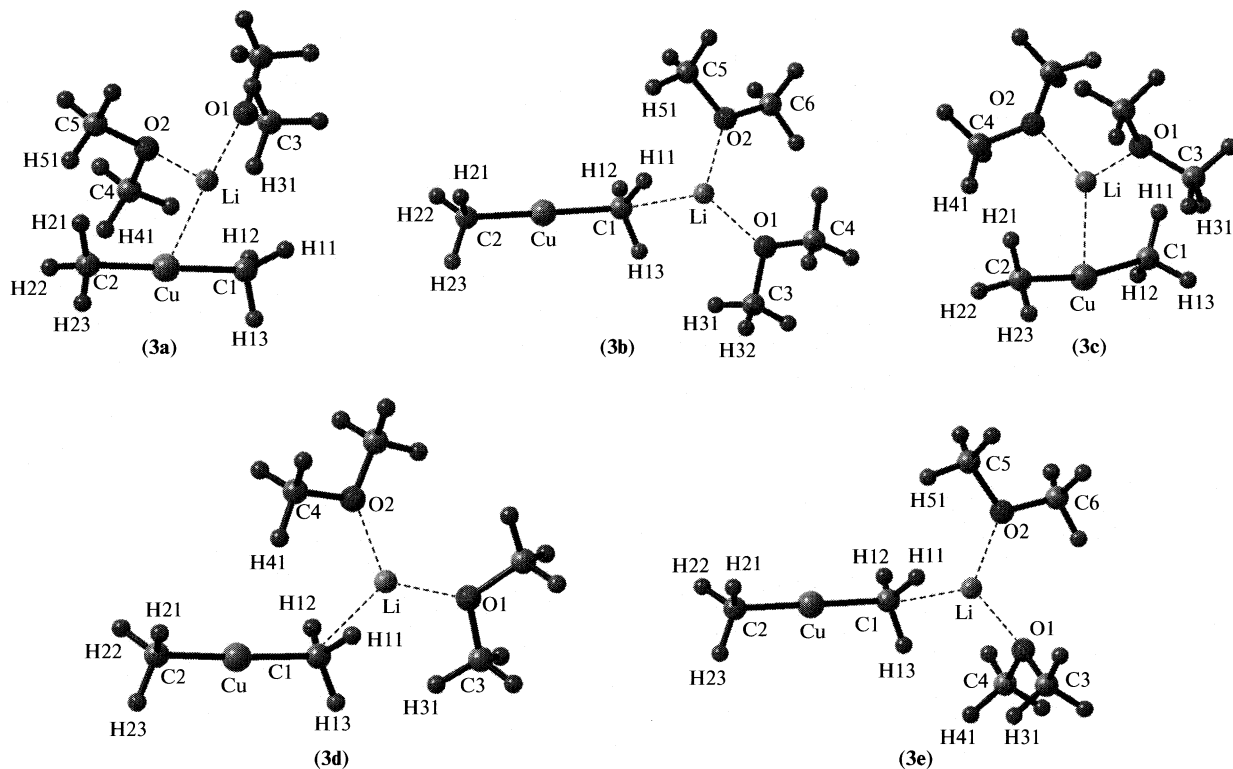


Рис. 2. Оптимизированные в B97-1/SB приближении изомеры (Me₂Cu)Li · 2Me₂O и переходные состояния между ними.

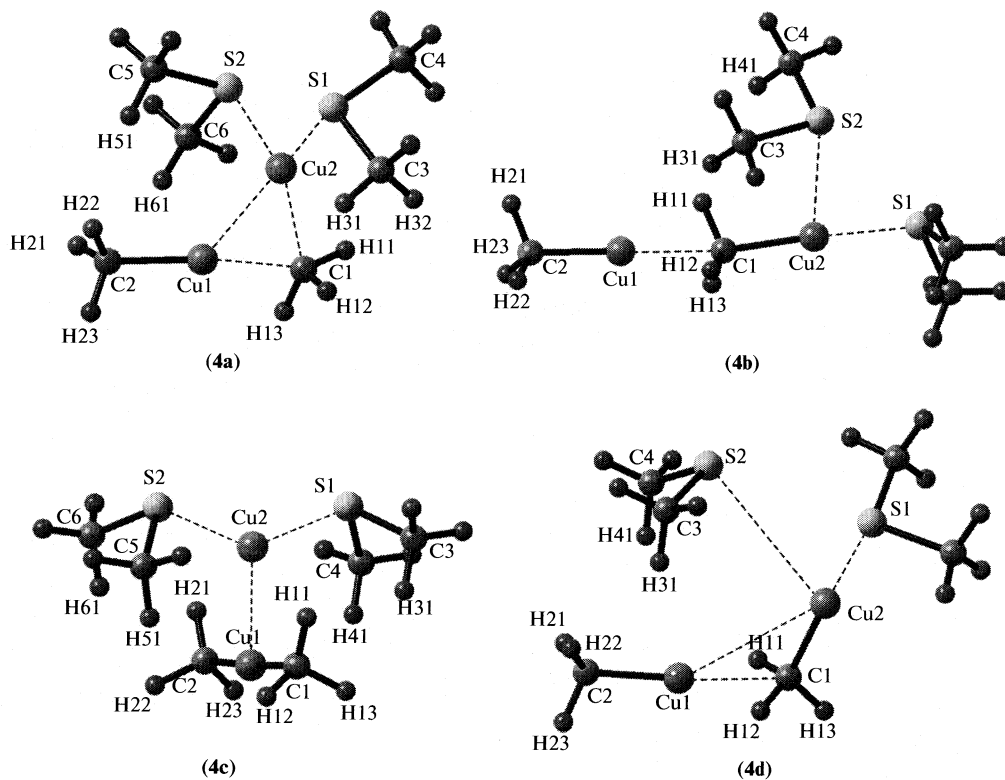


Рис. 3. Оптимизированные в B97-1/SB приближении изомеры (Me₂Cu)Cu · 2Me₂S и переходные состояния между ними.

Таблица 4. Избранные межъядерные расстояния (d , Å), длины связевых путей (l , Å) (в скобках) и валентные углы (φ , °) для **3**

Параметр	3a	3b	3c	3d	3e
$d(\text{C1}-\text{Cu})$	1.992, 1.998 ^a	1.970	1.952, 1.959 ^a	1.971	1.970
$d(\text{C2}-\text{Cu})$	1.932, 1.942 ^a	1.931	1.952, 1.959 ^a	1.932	1.931
$d(\text{C1}-\text{Li})$	2.145, 2.077 ^a	2.123	2.825, 2.658 ^a	2.221	2.121
$d(\text{Cu}-\text{Li})$	2.383	4.088	2.246	3.868	4.088
$d(\text{O1}-\text{Li})$	1.930	1.937	1.933	1.918	1.950
$d(\text{O2}-\text{Li})$	1.962	1.926	1.933	1.912	1.913
$\varphi(\text{C1CuC2})$	178.7, 175.2 ^a	179.7	168.5, 160.8 ^a	177.6	179.8
$\varphi(\text{LiC1Cu})$	70.3	174.2	52.3	134.5	175.2
$d(\text{H11}-\text{Li})$	2.377	2.032	2.595	1.880	2.039
$d(\text{H12}-\text{Li})$	2.166	2.037, 2.166 ^b		1.890	2.039, 2.149 ^b
$d(\text{H11}-\text{H31})$	2.739	2.489 ^c	2.628	3.227	
$d(\text{H11}-\text{H41})$				2.606	3.984
$d(\text{H12}-\text{H31})$				3.041	3.984
$d(\text{H12}-\text{H41})$		2.602 ^d		2.624	2.562 ^d
$d(\text{H13}-\text{H31})$		2.768, 3.142 ^e	2.639	2.610	3.042
$d(\text{H21}-\text{H51})$	2.949				
$d(\text{H22}-\text{H51})$	2.718				
$d(\text{C1}-\text{H31})$	3.329 (3.791) ^f		2.881 (2.937) ^f	3.125 (3.329) ^f	3.954
$d(\text{C1}-\text{H41})$				2.760	
$d(\text{C1}-\text{H51})$		2.981, (3.420) ^g			3.003 (3.112) ^f
$d(\text{C2}-\text{H51})$	3.062	5.679	2.881 ^h (2.937) ^f		5.740
$d(\text{Cu}-\text{H31})$	3.322				
$d(\text{Cu}-\text{H41})$	3.320			2.716 (2.749) ^f	
$d(\text{Cu}-\text{H51})$	3.353 (3.446) ^f	4.113			4.162

^a MP2-рассчитанная величина для $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li} \cdot \text{OH}_2$ [6]; ^b $d(\text{H13}-\text{Li})$; ^c $d(\text{H11}-\text{H51})$; ^d $d(\text{H12}-\text{H51})$; ^e $d(\text{H13}-\text{H32})$; ^f длина связевого пути между указанными атомами в молекулярном графе; ^g длина связевого пути между H51 и критической точкой связи C1–H11; ^h $d(\text{C2}-\text{H41})$.

тельно больше $d(\text{C1} \cdots \text{H31}) = 3.329$ Å из-за того, что $\text{BP}_{\text{C1}-\text{H31}}$ сильно искривлен в сторону линии C1–Cu-связи.

Наличие взаимодействия между C1 и H31 подтверждается также индексом делокализации $\delta(\text{C1}, \text{H31}) = 0.0103$, указывающем на число электронных пар, находящихся в общем пользовании двух атомов [25–27]. Значительно бо́льшая величина δ предсказывается расчетами для Cu и H31 ($\delta(\text{Cu}, \text{H31}) = 0.0230$), но в молекулярном графе **3a** связевой путь между Cu и H31 отсутствует.

Таким образом, $\text{BP}_{\text{C1}-\text{H31}}$ является, скорее всего, результатом коалесценции [11–13] как минимум двух первичных связевых путей ($\text{BP}_{\text{C1}-\text{H31}}$ и $\text{BP}_{\text{Cu}-\text{H31}}$), характеризующих [11, 12] образование C3–H31...C1- и C3–H31...Cu-водородных связей. В то же время NBO-анализ не обнаруживает никаких прямых взаимодействий атома H31 или связи C3–H31 с C1. Вместо этого NBO предсказывает другие слабые орбитальные взаимодействия вто-

рого порядка (нековалентные взаимодействия): донирование с одной из неподеленных электронных пар (LP) атома Cu, а также с несвязывающей орбитали связи C2–Cu, $\sigma^*(\text{C2}-\text{Cu})$, на $\sigma^*(\text{C3}-\text{H31})$. Общая энергия стабилизации этих донорно-акцепторных взаимодействий составляет 0.13 ккал/моль. При величине $d(\text{Cu} \cdots \text{H31}) = 3.322$ Å, которая на 0.22 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов H (~1.20 Å) и Cu (~2.34 Å [43]) эти взаимодействия могут рассматриваться [11, 12] как C3–H31...Cu-водородная связь, образованная при содействии C–Cu-связи. Таким образом, образование C3–H31...Cu-водородной связи предсказывается как данными КТАВМ, так и NBO-анализом.

Донирования $\sigma(\text{C2}-\text{H22}) \rightarrow \sigma^*(\text{C5}-\text{H51})$ ($E_{\text{st}} = 0.06$ ккал/моль), $\sigma(\text{C2}-\text{H23}) \rightarrow \sigma^*(\text{C5}-\text{H51})$ ($E_{\text{st}} = 0.07$ ккал/моль) и $\sigma^*(\text{C2}-\text{Cu}) \rightarrow \sigma^*(\text{C5}-\text{H51})$ ($E_{\text{st}} = 0.05$ ккал/моль), т.е. с орбиталей аниона $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ на $\sigma^*(\text{C5}-\text{H51})$ -орбиталь

Таблица 5. Избранные межъядерные расстояния (*d*, Å), длины связей путей (*l*, Å) (в скобках) и валентные углы (φ, °) для **4**

Параметр	4a	4b	4c	4d
<i>d</i> (C1–Cu1)	2.064	2.185	1.950	2.234
<i>d</i> (C2–Cu1)	1.925	1.905	1.950	1.905
<i>d</i> (C1–Cu2)	2.075	1.931	3.036	1.919
<i>d</i> (Cu1–Cu2)	2.413		2.366	3.450
<i>d</i> (S1–Cu2)	2.356	2.235	2.285	2.238
<i>d</i> (S2–Cu2)	2.345	3.296	2.285	3.688
φ(C1Cu1C2)	186.5	179.5	177.7	175.2
φ(Cu2C1Cu1)	71.3	167.1	51.2	112.1
<i>d</i> (H11–H31)		2.701	2.694	
<i>d</i> (H11–H41)		2.749		
<i>d</i> (H12–H31)	3.037	2.633		
<i>d</i> (H12–H32)	2.857			
<i>d</i> (H13–H31)			2.584	
<i>d</i> (H21–H51)	2.820			2.731 ^a
<i>d</i> (H21–H61)	2.833			
<i>d</i> (H22–H51)	2.717			2.704 ^b
<i>d</i> (H23–H41)			2.844	
<i>d</i> (C1–H31)		3.013 (3.188) ^c	2.900 (2.932) ^c	3.087 ^d
<i>d</i> (C2–H51)	2.978		2.900 ^e (2.932) ^c	
<i>d</i> (Cu1–H11)			2.822 ^f	1.901
<i>d</i> (Cu1–H12)				1.895
<i>d</i> (Cu1–H31)				3.173 (3.208) ^c
<i>d</i> (Cu1–H41)			3.043	3.008 (3.048) ^c
<i>d</i> (Cu1–H51)	3.218, (3.269) ^c			
<i>d</i> (Cu1–H61)	2.985 (3.039) ^c			

^a *d*(H21–H41); ^b *d*(H22–H31); ^c длина связевого пути между указанными атомами в молекулярном графе; ^d *d*(C2–H41); ^e *d*(C2–H61); ^f *d*(Cu2–H11).

молекулы O2–Me₂O, а также в обратном направлении, т.е. с σ(C5–H51) → σ*(C2–H23) (*E*_{st} = 0.11 ккал/моль) должны были бы привести [12] к наличию в молекулярном графе **3a** первичных связей путей ВР_{H22–H51} (*d*(H22...H51) = 2.718 Å), ВР_{H23–C2} (*d*(C2...H51) = 3.062 Å), и, возможно, ВР_{Cu–H51} (*d*(Cu...H51) = 3.353 Å). Из-за пространственной близости эти связевые пути, скорее всего, коалесцируют [11, 12], приводя к единственному ВР_{Cu–H51}, искривляющемуся по направлению как к связи C2–Cu, так и к C2-метильной группе.

Искривление ВР_{Cu–H51} приводит к тому, что его длина (3.446 Å) становится заметно больше межъядерного расстояния Cu...H51. По данным NBO донирование с σ*(C2–Cu) на Ридбергову орбиталь (R_Y*) атома C4 (*d*(Cu...C4) = 3.844 Å *E*_{st} = 0.05 ккал/моль) и σ*(C2–Cu) → σ*(C4–H41) донирование (*d*(Cu...H41) = 3.320 Å, *E*_{st} =

= 0.06 ккал/моль) тоже вносят небольшой вклад в стабилизацию взаимодействия (Me₂Cu)[–] с C–H-связями O2-молекулы Me₂O. Однако в молекулярном графе **3a** нет никаких признаков этих взаимодействий. Общая энергия стабилизации взаимодействия (Me₂Cu)[–] с C–H-связями Me₂O в **3a** составляет 0.53 ккал/моль. Таким образом, образование многих водородных и доводородных связей между (Me₂Cu)[–] и C–H-связями Me₂O в контактной ионной паре **3a** мало чем отличается от образования таких же связей в сольватно-разделенных ионных парах диметилкупрата лития в твердой или газовой фазах [11, 36].

Другой минимум на ППЭ для (Me₂Cu)Li · 2Me₂O соответствует изомеру **3b** (рис. 2). В этом изомере угол Li–C1–Cu равен 174.2°, указывая, что Li⁺ значительно удален от атома Cu и C2-метильной группы и потому слабо взаимодействует с ними. В **3b** атомы C–H-связей молекул Me₂O

также находятся намного дальше от аниона, чем в **3a**, что препятствует образованию C—H...X-водородных связей (X = Cu, C2, H21, H22, H23). Обе эти причины приводят к понижению устойчивости $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ аниона и увеличению его энергии на ~14 ккал/моль по сравнению с энергией **3a**. Из-за гораздо большей энергии изомера **3b** его количество в реакционной смеси должно быть намного меньше, и реакция $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li} \cdot 2\text{Me}_2\text{O}$ с электрофилами должна протекать в основном с участием **3a**.

Кроме двух реальных молекул, на ППЭ $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li} \cdot 2\text{Me}_2\text{O}$ обнаружены также три переходных состояния: **3c**, **3d** и **3e**. Первое из них является переходным состоянием между вырожденными C1—Li- и C2—Li-изомерами $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li} \cdot 2\text{Me}_2\text{O}$. Для этого переходного состояния влияние молекул растворителя сводится к увеличению на 0.13 Å расстояния между Li⁺ и Cu по сравнению с таковым в **1c**.

Величина $\phi(\text{C1CuC2})$ в **3c** тоже существенно больше (на ~12°), чем в **1c**. Оба изменения свидетельствуют о значительном ослаблении взаимодействия $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ с Li⁺ при сольватации последнего. Короткие расстояния C1—H31, H11—H31 и H13—H31 (табл. 4) и соответственно равные им расстояния между H41 и атомами C2-метильной группы свидетельствуют, что и в **3c** связи C—H молекул Me_2O образуют C—H...C-водородные и C—H...H-диводородные связи. Сольватация катиона почти не изменяет, однако, высоту энергетического барьера, т.е. энергию переходного состояния между C1—Li- и C2—Li-изомерами диметилкупрата лития (табл. 1 и 3).

Сольватация катиона приводит к тому, что в **3d**, т.е. в переходном состоянии между **3a** и **3b**, величина $d(\text{C1—Li})$ возрастает на 0.125 Å по сравнению с этой величиной в **1d**. При этом угол LiC1Cu тоже увеличивается от 126.4° в **1d** до 134.5° в **3d**. Однако увеличение $\phi(\text{LiC1Cu})$ при сольватации может быть вызвано не только и не столько ослаблением взаимодействия $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ с Li⁺, но и требованием образования C—H...X-водородных связей (X = C, H) между C3—H31 и атомами C1 метильной группы, а также аналогичных связей (X = C, H, Cu), образованных связью C4—H41 с атомом Cu и C1 метильной группы. Расстояния между соответствующими атомами H и X в **3d** приведены в табл. 4. По-видимому, отмеченные водородные и диводородные связи в **3d** определяют особую ориентацию молекул Me_2O относительно аниона $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ в этом переходном состоянии.

В переходном состоянии **3e** строение $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ и расстояние C1—Li мало отличается от таковых в изомере **3b**. Основное отличие **3e** от **3b** состоит в том, что в первом случае атомы Li, C1, Cu и C2 лежат в одной плоскости (двухгранный угол Li—C1—Cu—C2 равен 0.01°), плоскость C3—O1—C4

молекулы O1— Me_2O расположена ортогонально, а плоскость C5—O2—C6 молекулы O2— Me_2O практически совпадает с плоскостью H13—C1—C2—H23 аниона. В **3b** указанные плоскости обеих молекул Me_2O образуют лишь небольшой угол с H13—C1—C2—H23 плоскостью. Иное расположение молекул растворителя относительно аниона в **3e**, чем в **3b**, приводит к тому, что в **3e** появляются два одинаковых контакта (H13...H31) и H13...H41) с $d(\text{H...H}) = 3.032 \text{ Å}$ вместо заметно более короткого H13...H31 ($d(\text{H13...H31}) = 2.768 \text{ Å}$) и несколько более длинного H13...H32 ($d(\text{H13...H32}) = 3.142 \text{ Å}$) контактов в **3b**. Эти контакты можно рассматривать [11, 12] как стабилизирующие C3—H31...H13- и C3—H32...H13-диводородные связи в **3b** и C3—H31...H13- и C4—H41...H13-диводородные связи в **3e**. Одновременно, по сравнению с **3b**, в **3e** расстояние O1—Li удлиняется на 0.013 Å, тогда как расстояние O2—Li сокращается на такую же величину. В результате этих изменений энергия **3e** оказывается чуть больше (на ~0.1 ккал/моль) энергии **3b**. Рассчитанная для **3e** мнимая частота ($24i \text{ см}^{-1}$) соответствует крутильному колебанию молекулы O1— Me_2O вокруг связи O1—Li, приводящему к указанным изменениям. Таким образом, **3e** является переходным состоянием для вращения O1— Me_2O в **3b**.

Согласно B97-1/SB- и B97-1/TZVPP//B-971/SB-расчетам, энергия сольватации атома меди в **4a** молекулами Me_2S равна 35.6 и 37.1 ккал/моль, соответственно, и сравнима с E_{solv} , рассчитанной для Li⁺ в **3a** (35.3 и 33.4 ккал/моль). Полученный результат плохо согласуется с имеющимися данными о том, что энтальпии сольватации Cu⁺ как Me_2SO , так и диэтиловым эфиром намного более высоки по сравнению с энтальпией сольватации Li⁺ [44].

Различие между полученными и литературными данными связано, очевидно, с тем, что в **2a** заряд на атоме Cu2 ($q = 0.371$) заметно меньше единицы, и поэтому присоединение к нему двух молекул Me_2S с образованием **4a** не приводит к такому выигрышу энергии, который наблюдается при сольватации Cu⁺ [44]. Однако координация двух молекул Me_2S к атому Cu2 приводит к значительно более сильным изменениям свойств $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Cu}$, чем сольватация Li⁺ в $(\text{Me}_2\text{Cu})\text{Li}$. Наиболее ярким подтверждением этому является изменение энергий диссоциации (табл. 1 и 3). Так, присоединение двух молекул Me_2S к **2a** снижает E_{dis} , т.е. прочность связывания $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ с $(\text{Cu}_2)^+$ в **4a**, примерно на 70–77 ккал/моль, тогда как взаимодействие $(\text{Me}_2\text{Cu})^-$ с Li⁺ ослабляется при сольватации последнего двумя молекулами Me_2O только на ~34 ккал/моль. Существенное снижение прочности связывания противоионов в **4a** ослабляет Cu1...Cu2 и Cu2...C1 взаимодействия, что приводит к возрастанию величин

$d(\text{Cu1}-\text{Cu2})$ и $d(\text{C1}-\text{Cu2})$ на 0.052 и 0.117 Å соответственно.

Ослабление взаимодействия Cu2 с C1 и Cu1 влечет за собой возрастание взаимодействия отрицательно заряженного атома C1 ($q = -0.380$) с Cu1 и сокращению тем самым C1–Cu1 связи на 0.148 Å. Однако взаимодействие Cu2 с C1 остается довольно сильным, и потому группа H₃C(1) в **4a** сохраняет ту особую конфигурацию, которая наблюдается в **2a** и отвечает ее взаимодействию с двумя атомами Cu. Таким образом, несмотря на сольватацию Cu2 и значительное ослабление его взаимодействия с (Me₂Cu1) структурной единицей, строение **4a** сохраняет черты димера MeCu с одним сольватированным атомом Cu.

В молекуле **4a** наблюдается значительное число коротких контактов между атомами (Me₂Cu1) структурной единицы и атомами H молекул Me₂S (табл. 5). Согласно NBO анализу и величинам δ , эти контакты могут рассматриваться [11, 12, 45] как C–H...X (X = C, H, Cu) слабые водородные связи различной прочности. В то же время топологический анализ распределения электронной плотности в **4a** выявляет только два связевых пути ($\text{BP}_{\text{H51}-\text{Cu1}}$ и $\text{BP}_{\text{H61}-\text{Cu1}}$) между (Me₂Cu1) единицей и атомами H в Me₂S, то есть указывает на образование только C5–H51...Cu1- и C6–H61...Cu1-водородных связей. Такая топологическая картина связана наиболее вероятно с коалесценцией первичных связевых путей [11, 12], которые должны были бы описывать водородные связи, предсказываемые NBO-анализом орбитальных взаимодействий второго порядка. Таким образом, молекулярный граф [13] может и не выявить стабилизирующие внутри- или межмолекулярные нековалентные взаимодействия.

Другой минимум на ППЭ (Me₂Cu)Cu · 2Me₂S соответствует изомеру **4b**. Энергия этого изомера на ~10 ккал/моль выше по сравнению с энергией наиболее устойчивого изомера **4a**. Структуры **4c** и **4d** соответствуют переходным состояниям. Первое из них является переходным состоянием между вырожденными C1–Cu2- и C2–Cu2-изомерами **4a**. По сравнению с **2c** относительная энергия **4c** (табл. 3) на ~7 ккал/моль меньше. Таким образом, энергетический барьер на пути от C1–Cu2 к C2–Cu2 изомеру заметно снижается при сольватации (Me₂Cu)Cu диметилсульфидом. Почти двукратное снижение барьера между этими изомерами связано со значительным, как и в случае **4a**, снижением энергии взаимодействия между [(Cu2) · 2Me₂S] и (Me₂Cu1) единицами в переходном состоянии **4c**.

Относительные энергии **4b** и **4d** (табл. 3) на 3–4 ккал/моль выше, чем у несольватированных аналогов **2b** и **2d** (табл. 1). Это связано с тем, что в **4b** и **4d** только одна молекула Me₂S связана с атомом Cu2, тогда как другая молекула растворителя находится далеко от Cu2 и удерживается у C1–Cu2

единицы в **4b** или у C2–Cu1 единицы в **4d**, по-видимому, только за счет коротких контактов (нековалентных взаимодействий) C–H-связей молекулы S2–Me₂S с первой или второй единицей соответственно (рис. 3). Более сильная сольватация атома Cu2 в **4a**, чем в **4b** и **4d**, приводит к большим величинам E_{rel} для **4b** и **4d** по сравнению с E_{rel} для **2b** и **2d**. С другой стороны, более слабая сольватация Cu2 в **4b** и **4d** делает их (по сравнению с **4a** и **4c**) еще сильнее похожими на димеры метилмеди.

Таким образом, полученные в настоящей работе данные показывают, что в газовой фазе как несольватированные, так и слабо сольватированные изомеры (Me₂Cu)Cu своим строением значительно отличаются от строения соответствующих изомеров (Me₂Cu)Li. По-видимому, это связано с тем, что Cu^I обладает намного большим сродством к атому углерода в метил-анионе, чем Li⁺. Это подтверждается тем, что, согласно экспериментальным данным, расстояние C–Cu в MeCu (1.881 Å) [29] заметно меньше, чем C–Li в MeLi (1.961 Å) [46], несмотря на то, что размеры атома меди и катиона Cu⁺ ($r_c = 1.29$ Å) [30] намного больше размеров атома лития и катиона Li⁺ ($r_c = 0.62$ Å) [31]. Рассчитанные в приближении B97-1/SB длины связей C–Cu и C–Li в MeCu и MeLi равны 1.889 и 1.988 Å, при этом энергии диссоциации MeCu на Me[–] и Cu⁺ (244.7 ккал/моль) и MeLi на Me[–] и Li⁺ (175.1 ккал/моль) находятся в полном качественном согласии с приведенными выше величинами $d(\text{C}-\text{Cu})$ в MeCu и $d(\text{C}-\text{Li})$ в MeLi.

Рассчитанные в рамках КТАВМ заряды на атомах меди и углерода в молекуле MeCu ($q(\text{Cu}) = 0.257$, $q(\text{C}) = -0.240$) существенно меньше, чем в MeLi ($q(\text{Li}) = 0.889$, $q(\text{C}) = -0.680$), свидетельствуя о том, что связь C–Cu является намного более ковалентной, чем связь C–Li. Следовательно, атом меди в MeCu должен слабее взаимодействовать с атомом углерода другой молекулы MeCu, чем с атомом углерода в MeLi, и поэтому по сравнению с несольватированным и сольватированным диметилкупратом лития изомеры (Me₂Cu)Cu и (Me₂Cu)Cu · 2Me₂S должны быть похожи в большей мере на соответствующие димеры метилмеди. Именно такое строение (Me₂Cu)Cu и (Me₂Cu)Cu · 2Me₂S и предсказывают проведенные расчеты. Несмотря на отмеченные различия в строении **3** и **4**, общей особенностью как реальных соединений **3** и **4**, так и соответствующих им переходных состояний является образование многоцентровых C–H...X-водородных связей (X = C, H, Cu), приводящих к увеличению устойчивости рассматриваемых структур [11, 12]. Образование таких связей подтверждают наличие коротких нековалентных H...X-контактов, донорно-акцепторные взаимодействия, выявленные методом NBO, индексы делокализации между атомами H и X и на-

личие связевых путей между некоторыми парами этих атомов в молекулярных графах.

Авторы благодарны Межведомственному суперкомпьютерному центру Российской Академии наук за проведение расчетов и профессору Л.В. Вилкову (Химический факультет МГУ) за помощь в проведении Gaussian 03 расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lipshutz B.H.* // *Organometallics in Synthesis. A Manual* / Ed. by M. Schlosser. N.Y.: John Wiley & Sons, 1994. 283 p.
2. *Organocopper Reagents: A practical approach* / Ed. By R.J.K. Taylor. Oxford: Oxford University Press U.K., 1994.
3. *van Koten G., James S.L., Jastrzebski J.T.B.H.* // *Comprehensive Organometallic Chemistry II* // Ed. By E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson. Oxford: Pergamon, 1995. V. 3. P. 57.
4. *Nakamura E., Mori S.* // *Angew. Chem.* 2000. V. 112. № 21. P. 3902. [*Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 3750].
5. *Mori S., Nakamura E.* // *Modern Organocopper Chemistry* / Ed. by N. Krause. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. P. 315.
6. *Böhme M., Frenking G., Reetz M.T.* // *Organometallics.* 1994. V. 13. № 11. P. 4237.
7. *Nakamura E., Mori S., Nakamura M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 21. P. 4887.
8. *Yamanaka M., Inagaki A., Nakamura E.* // *J. Comput. Chem.* 2003. V. 24. № 12. P. 1401.
9. *Davies R.P., Hornauer S., White A.J.P.* // *Chem. Commun.* 2007. № 3. P. 304.
10. *Gschwind R.M.* // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. № 8. P. 3029.
11. *Dem'yanov P.I., Polestshuk P.M., Gschwind R.* // *J. Mol. Structure: THEOCHEM.* 2008. V. 861. № 1–3. P. 85.
12. *Dem'yanov P.I., Gschwind R.M.* // *Organometallics.* 2006. V. 25. № 24. P. 5709.
13. *Bader R.F.W.* *Atoms in Molecules. A Quantum Theory.* Oxford: Clarendon Press, 1994.
14. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. № 6. P. 899.
15. *Bylaska E.J., de Jong W.A., Kowalski K. et al.* // *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.0.* Pacific Northwest national Labotatory: Richland, Washington 99352–0999, 2006.
16. *Hamprecht F.A., Cohen A.J., Tozer D.J. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 15. P. 6264.
17. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2005. V. 1. № 3. P. 415.
18. *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. № 1. P. 650.
19. *Dolg M., Wedig U., Stoll H. et al.* // *Ibid.* 1987. V. 86. № 2. P. 866.
20. *Hermann H.L., Boche G., Schwerdtfeger P.* // *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. № 24. P. 5333.
21. *Kendall R.A., Dunning T.H. Jr., Harrison R.J.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 9. P. 6796.
22. *Weigend F., Furche F., Ahlrichs R.* // *Ibid.* 2003. V. 119. № 24. P. 12753.
23. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
24. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // *Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA,* 2003.
25. *Fradera X., Austen M.A., Bader R.F.W.* // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. № 2. P. 304.
26. *Bader R.F.W., Matta C.F., Cortés-Guzmán F.* // *Organometallics.* 2004. V. 23. № 26. P. 6253.
27. *Bader R.F.W., Hernández-Trujillo J., Cortés-Guzmán F.* // *J. Comput. Chem.* 2007. V. 28. № 1. P. 4.
28. *Biegler-König F., Schönbohm J., Bayles D.* // *Ibid.* 2001. V. 22. № 5. P. 545.
29. *Grotjahn D.B., Halfen D.-W.T., Ziurys L.M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 39. P. 12621.
30. *Tripathi U.M., Bauer A., Schmidbaur H.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997. № 17. P. 2865.
31. *Pauling L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1927. V. 49. № 3. P. 765.
32. *Pyykkö P.* // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. № 3. P. 597.
33. *Carvajal M.A., Alvarez S., Novoa J.J.* // *Chem. Eur. J.* 2004. V. 10. № 9. P. 2117.
34. *Assadollahzadeh B., Schwerdtfeger P.* // *Chem. Phys. Lett.* 2008. V. 462. № 4–6. P. 222.
35. *Dem'yanov P.I., Polestshuk P.M., Petrosyan V.S.* // *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* 2008. V. № 3. P. 480 [*Rus. Chem. Bull.* 2008. № 3].
36. *Jastrzebski J.T.B.H., van Koten G.* // *Modern Organocopper Chemistry* / Ed. by N. Krause. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. P. 1.
37. *Leoni P., Pesquali M., Ghilardi C.A.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983. № 5. P. 240.
38. *Dempsey D.F., Girolami G.S.* // *Organometallics.* 1988. V. 7. № 5. P. 1208.
39. *Power P.P.* // *Progr. Inorg. Chem.* 1991. V. 39. P. 75.
40. *Rohlfing E.A., Valentini J.J.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. № 12. P. 6560.
41. *Mankad N.P., Laitar D.S., Sadighi J.P.* // *Organometallics.* 2004. V. 23. № 14. P. 3369.
42. *Bertz S.H., Dabbagh G.* // *Tetrahedron.* 1989. V. 45. № 2. P. 425.
43. *Politzer P., Murray J.S., Grice M.E.* // *Structure and Bonding.* 1993. V. 80. P. 101.
44. *Deng H., Kebarle P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 12. P. 2925.
45. *Thakur T.S., Desiraju G.R.* // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM).* 2007. V. 810. № 1–3. P. 143.
46. *Grotjahn D.B., Pesch T.C., Brewster M.A. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 19. P. 4735.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26:548.313

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СМЕСЕЙ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} – C_{70}

© 2009 г. М. А. Еремина*, Р. М. Никонова*, В. И. Ладьянов*, В. В. Аксенова**

*Российская академия наук, Физико-технический институт, Ижевск

**Удмуртский государственный университет, Ижевск

E-mail: mrere@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2008 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии исследовано структурное и фазовое состояние системы C_{60} – C_{70} при различном соотношении C_{60}/C_{70} в смеси, полученной испарением раствора толуола при температуре $\sim 98^\circ\text{C}$. Показано, что твердые растворы на основе гранецентрированной кубической упаковки C_{60} в системе C_{60} – C_{70} при содержании C_{70} от 0.5 до 50 мас. % C_{70} не образуются. Установлено, что при этом возможно образование гексагональной плотной упаковки твердого раствора C_{60} в C_{70} в результате термически активированного распада тройного кристаллического сольвата системы C_{60} – C_{70} – $C_6H_5CH_3$. Сделан вывод, что структурное состояние многофазных смесей, формирующееся в далеких от равновесия условиях, характеризуется высокой степенью дефектности и большей способностью их к окислению по сравнению с C_{60} и C_{70} .

Существование твердых растворов C_{60} в C_{70} и C_{70} в C_{60} на сегодняшний день остается спорным и недостаточно изученным. Возможность их образования определяется в значительной степени способом получения образцов. В работе [1] обнаружена неограниченная растворимость в системе C_{60} – C_{70} при получении образцов методом сублимации и показано отсутствие растворимости C_{70} в интервале концентраций от 0.04 до 0.95 мас. % при получении из раствора. Однако, авторами [2–5] при кристаллизации из раствора обнаружено образование твердых растворов на основе гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковки C_{60} до 30% C_{70} [2] и твердых растворов C_{60} – C_{70} с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ).

В [3] отмечено, что введение C_{70} в C_{60} должно приводить к возникновению напряжений в решетке, появлению дефектов и к усилению разупорядочения структуры. Авторы [6] обнаружили, что молекулы кислорода взаимодействуют с дефектами в кристаллитах фуллерена. Процесс интеркаляции молекулярных газов, в частности, кислорода, лимитируется процессом диффузии и начинается уже при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ [6–10]. Диффузия может происходить по пространственным дефектам на границах кристаллитов [6]. Это приводит к зависимости процессов диффузии и интеркаляции/де-интеркаляции от удельной поверхности границ зерен и концентрации пространственных дефектов. Интеркалированный фуллеритами кислород очень сложно удалить без хотя бы незначительного окисления фуллеренов [6].

Обнаружено, что смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} более чувствительны к окислению, чем чистые компоненты. Процесс окисления связан с обра-

зованием эпоксидных связей (C–O–C), при этом масса образцов слабо возрастает [11], а затем карбониллов (C=O), появление которых связано с разрушением фуллереновых каркасов [12], завершающееся распадом до CO и CO₂ [13] и потерей значительной массы образца. Авторы [14] показали, что образцы C_{60} (99.5%) в результате отжига на воздухе при 300°C в течение 24 ч теряют всего $\sim 1\%$ массы, в то время как для смеси 90 мас. % C_{60} + 10 мас. % C_{70} потери составляют $\sim 5\%$, а для смеси, полученной экстракцией толуольного раствора фуллереновой сажи – уже $\sim 40\%$ массы, причем остаток содержит ~ 16.7 мас. % O₂ [14]. Причина разного поведения чистых фуллеренов и их смесей остается не ясной.

При исследовании возможности образования твердых растворов C_{60} – C_{70} важным является изменение параметра решетки фуллерита. Уже при интеркалировании молекулярными газами параметр ГЦК-решетки чистого фуллерита C_{60} может достигать значений $a = 14.19$ – 14.25 Å [15], по данным [16] для эпоксиды $C_{60}O$ при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ величина $a = 14.185$ Å. Вместе с тем увеличение параметра решетки фуллерита до значения ~ 14.29 Å может происходить и при нагреве в вакууме до $\sim 630^\circ\text{C}$ [17]. Повышенное значение параметра решетки C_{60} после термической обработки образца в вакууме при 700°C ($a = 14.72$ Å) авторы [18] объясняют возможностью интеркаляции в решетку фуллерита C_{60} фрагментов фуллерена.

В предыдущей работе [4] нами показано, что при достаточно быстром (~ 24 ч) испарении толуола из раствора фуллеренов при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ полученные образцы представляют собой как минимум двухфазную смесь – выделившиеся

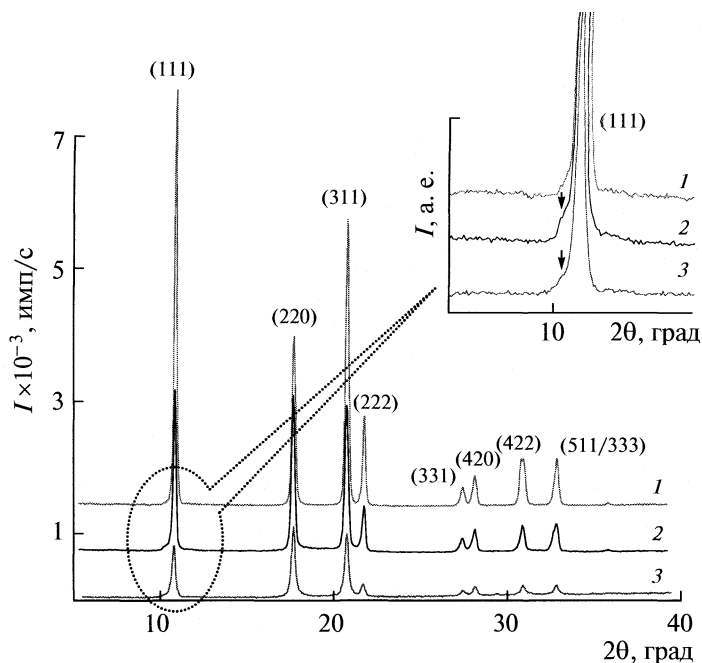


Рис. 1. Дифрактограммы C_{60} : 1 — эталон (черный порошок); 2 — после быстрой перекристаллизации эталона в испарителе (черный порошок); 3 — после механического растирания эталона в ступке (коричневый порошок).

в процессе получения ГЦК-фуллериты C_{60} с параметром решетки $a = 14.187 \pm 0.010 \text{ \AA}$, не изменяющимся с ростом концентрации C_{70} от 0 до 50 мас. % в смеси C_{60} — C_{70} , и фаза кристаллического сольвата (одна или две, в зависимости от состава смеси), в результате распада которой образуется ГПУ твердый раствор. В то же время предварительные измерения показали, что для смеси C_{60} — 20 мас. % C_{70} , полученной методом электродугового синтеза с последующей экстракцией фуллеренов парами кипящего толуола из фуллеренсодержащей сажи, параметр ГЦК-решетки C_{60} оказался увеличенным до значения $14.23 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (определен по последней четко видимой линии (333) на дифрактограмме). Возможными причинами такого значения параметра решетки может быть образование твердого раствора C_{70} в C_{60} на основе ГЦК-фуллерита при быстром испарении толуола при повышенной температуре, присутствие молекулярных газов, в первую очередь, кислорода, в кристаллах фуллеритов [15], процессы окисления [16] и др.

В связи с этим представляет интерес изучение влияния условий кристаллизации фуллерита из раствора на его структурно-фазовое состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе проведено исследование возможности образования твердых растворов в системе C_{60} — C_{70} на примере модельных образцов, содержащих 0, 0.5, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 50, 95 и

100 мас. % C_{70} , полученных испарением раствора толуола при температуре $\sim 98^\circ\text{C}$ в условиях вакуума 10^{-1} — 10^{-2} атм. Анализ структурно-фазового состояния и состава образцов проводился с помощью методов рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИК). Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-6 в CuK_α -излучении в интервале углов 5—40 град с использованием графитового монохроматора. ДСК-исследования осуществляли на приборе Diamond DSC (PerkinElmer) в Al тиглях при нагреве от -50 до 220°C со скоростью 20 К/мин в атмосфере проточного аргона. Данные инфракрасной спектроскопии образцов, компактированных с KBr (250:1), получены на приборе ФСМ 1202 (14 сканов, разрешение 1 см^{-1}). Образцы бинарных смесей для исследования готовили смешиванием и полным растворением в толуоле марки “ос.ч.” соответствующих навесок эталонов C_{60} (99.95%) и C_{70} (98%)¹, а затем полученные растворы подвергали кристаллизации в испарителе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены дифрактограммы эталона C_{60} до (кривая 1) и после (кривая 2) перекристалли-

¹ Фуллериты C_{60} и C_{70} получены в Институте металлоорганической химии РАН, ЗАО “Фуллерен. центр” (г. Н. Новгород).

Параметры решетки ($\text{\AA}$) для смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} до и после отжига в вакууме при 200 и 400°C в течение 2 ч, определенные по линиям (422) и (333), а также величина параметра a_0 , полученная экстраполяцией зависимости параметра решетки a от $\cos^2\theta/\sin\theta$ [22–24]

[C_{70}], мас. %	Исходный			200°C, 2 ч			400°C, 2 ч		
	(422)	(333)	$a_0 \pm 0.01$	(422)	(333)	$a_0 \pm 0.01$	(422)	(333)	$a_0 \pm 0.01$
0	14.18	14.16	14.19	14.17	14.17	14.17	14.17	14.16	14.17
0.5	14.25	14.23	14.17	14.21	14.19	14.17	14.20	14.19	14.16
1	14.20	14.21	14.19	14.20	14.17	14.18	14.18	14.21	14.17
3	14.20	14.21	14.17	14.20	14.19	14.20	14.20	14.21	14.18
5	14.22	14.23	14.22	14.17	14.21	14.18	14.20	14.21	14.17
7	14.20	14.21	14.18	14.20	14.21	14.18	14.22	14.22	14.17
10	14.22	14.25	14.21	14.20	14.21	14.17	—	—	—
15	14.22	14.25	14.22	14.20	14.21	14.16	—	—	—
20	14.24	14.25	14.21	14.20	14.21	14.19	14.22	14.23	14.19
25	14.20	14.25	14.20	14.20	14.21	14.18	14.18	14.23	14.18
50	14.20	14.25	14.17	14.18	14.21	14.21	14.21	14.23	14.20

зации в испарителе. Структурное состояние обоих образцов представлено ГЦК-решеткой C_{60} . Образования кристаллического сольвата $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$, по-видимому, не происходит, так как последний термически нестабилен при температурах выше 90°C [4]. В условиях получения образцов C_{60} при температуре ~20°C некоторое количество фазы ГЦК- C_{60} выделяется непосредственно при кристаллизации из раствора, вероятно, вследствие того, что скорость формирования сольвата $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$ ниже скорости испарения толуола, реализованной в [4]. При достаточно быстром испарении толуола раствор становится пересыщенным по C_{60} и образование ГЦК-кристаллов C_{60} может быть термодинамически более выгодным, чем сольвата. Так как при повышении температуры от ~20 до ~100°C скорость испарения толуола и скорость образования твердой фазы значительно возрастают, то выделившиеся при высоких температурах кристаллиты фуллеритов могут иметь высокую дефектность, при этом повышается и вероятность того, что в микропорах на границах микрокристаллов сохраняются остатки растворителя [8, 19].

В случае перекристаллизованного образца C_{60} на дифрактограмме (рис. 1, 2) заметно “плечо” вблизи пика (111) ГЦК- C_{60} , наличие которого свидетельствует о присутствии дефектов упаковки [20, 21]. Его существование отмечено также в [7] для образцов C_{60} интеркалированных кислородом. По мнению авторов [7] молекулярный кислород химически не связан с C_{60} и адсорбирован на поверхности границ зерен и пор. После отжига в вакууме “плечо” на дифрактограммах исчезает [7]. Однако, в нашем случае отжиг перекристаллизованного C_{60} в вакууме при температурах 200–

400°C, как будет показано далее, не приводит к исчезновению “плеча”.

Присутствие дефектов упаковки, как правило, помимо появления “плеча”, приводит к сдвигу почти всех линий на дифрактограмме в сторону меньших или больших углов. Исследования показали значительный разброс линий относительно табличных положений на дифрактограммах (до $\pm 0.04 \text{ \AA}$ при точности определения параметра $\pm 0.01 \text{ \AA}$). Следовательно, определение параметра решетки ГЦК- C_{60} по одной из отдельно взятых дальних и, тем более, ближних линий (в этом случае погрешность определения является наибольшей) становится непропорциональным [22].

В работах [23, 24] авторы для вычисления истинного параметра решетки металлического сплава с дефектами упаковки использовали величину параметра a_0 , полученного экстраполяцией линейной зависимости $a(\text{\AA})$ от $\cos^2\theta/\sin\theta$ ($a = a_0$ при $\theta = 90$ град). В большинстве случаев данная функция является линейной. Она учитывает погрешность, обусловленную смещением плоскости образца от центра гониометра ($\Delta d/d \sim \cos^2\theta/\sin\theta$), дающую наибольший вклад в ошибку определения параметра решетки [22]. В случае отсутствия дефектов упаковки и других пространственных дефектов все экспериментальные точки в пределах ошибки должны лечь на прямую линию, экстраполяция которой на $\theta = 90$ град дает истинный параметр решетки.

В таблице приведены параметры ГЦК-решетки для всех исследованных составов смесей с содержанием от 0 до 50 мас. % C_{70} , рассчитанные по двум линиям (422) и (333) на дифрактограмме, и значение a_0 , полученное экстраполяцией. В соответствии с [23, 24] наименьшее смещение, при условии отсутствия других пространственных де-

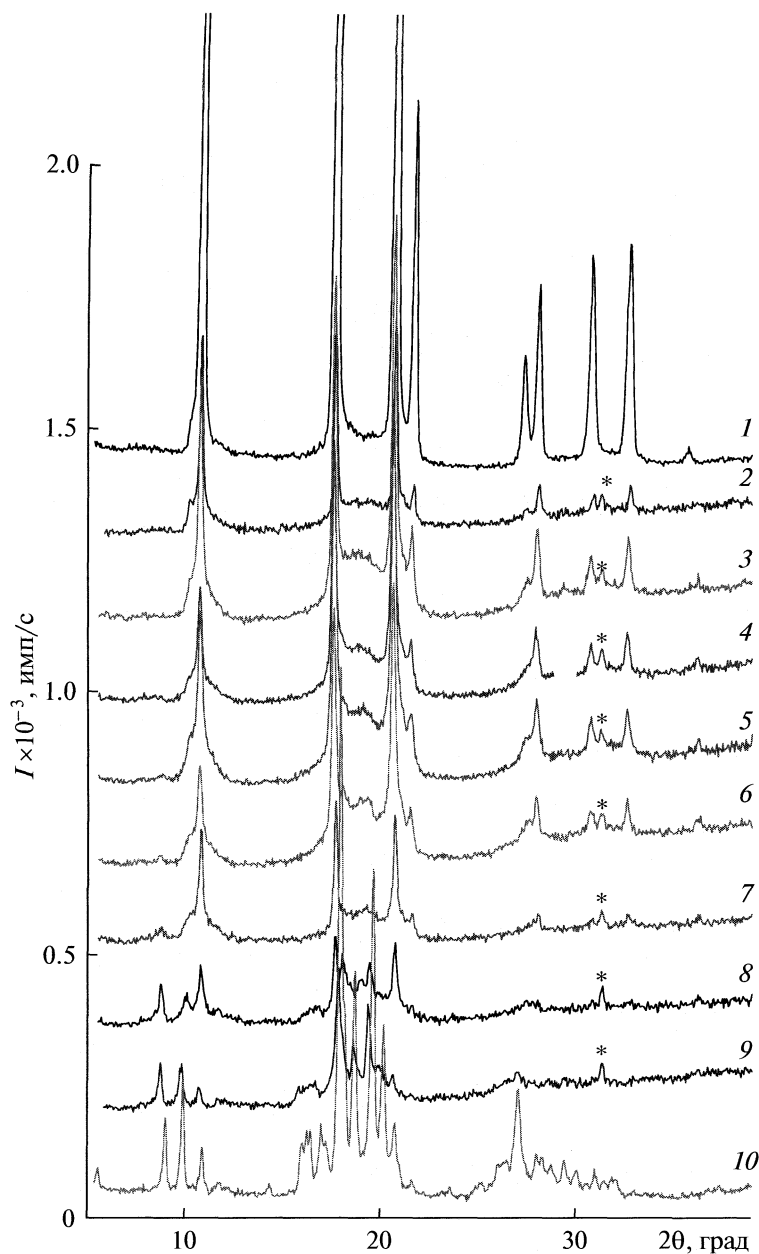


Рис. 2. Дифрактограммы свежеприготовленных образцов C_{60} – C_{70} – $C_6H_5CH_3$ при различном соотношении C_{60}/C_{70} : 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 15, 6 – 20, 7 – 25, 8 – 50, 9 – 95 и 10 – 100 мас. % C_{70} (звездочкой отмечены линии материала кюветы).

фектов, должна претерпевать линия (422). Параметры решетки, рассчитанные по линии (422) и a_0 , во многих случаях близки в пределах погрешности. Величина $a_0 = 14.19 \pm 0.01$ Å для перекристаллизованного C_{60} выше приведенного в литературе параметра решетки $a = 14.15$ – 14.17 Å [25, 26], что может быть обусловлено наличием и молекулярных газов, в частности, кислорода, и различных примесей, включая C_{70} и толуол.

По данным [27] растворимость C_{60} в толуоле при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ выше, чем C_{70} . С ростом

температуры до 80 – 90°C растворимость C_{60} уменьшается от ~ 5 до ~ 2 мг/мл, C_{70} – почти не изменяется и составляет 1.5 – 2 мг/мл. Существование максимума в окрестности 0 – 30°C на температурной зависимости растворимости C_{60} в толуоле связывают с образованием клатратов [27]. При температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ при изотермической кристаллизации толуольного раствора фуллеренов формируются кристаллические сольваты $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$ и $C_{70} \cdot C_6H_5CH_3$, термическая стабильность которых заметно отличается [4]. Распад первого заканчивается вблизи температуры 80 –

90°C, второго — при 180°C. В тройной системе C_{60} – C_{70} –толуол образуются как минимум два типа сольватов — “низкотемпературный” (распадается при температурах 70–85°C) по структуре близкий к сольвату $C_{60} \cdot C_6H_5CH_3$ и “высокотемпературный” (170–180°C) близкий к $C_{70} \cdot C_6H_5CH_3$ [4]. В результате распада обоих образуется преимущественно ГПУ-фаза. В условиях получения образцов смесей при ~100°C образования “низкотемпературного” кристаллического сольвата в смесях либо вообще не должно происходить, либо он должен сразу распадаться.

При введении C_{70} в C_{60} структурное состояние образцов смесей, полученных перекристаллизацией в испарителе, представлено фазой на основе ГЦК– C_{60} и фазой “высокотемпературного” кристаллосольвата (рис. 2). С ростом концентрации C_{70} в смеси и в растворе объемная доля фазы кристаллического сольвата становится больше, а ГЦК фуллерита C_{60} — меньше, что подтверждается снижением интенсивности линий C_{60} на дифрактограммах (рис. 2). Проведенный анализ дифрактограмм, представленных на рис. 2, показывает, что полуширина линий ГЦК фуллерита C_{60} возрастает от ~0.2 до ~0.3 град, причем, для разных линий ее значения отличаются (± 0.03 град).

Уширение линий может быть обусловлено как заметным уменьшением размера блоков (<100 нм), так и наличием в поликристаллическом образце дефектов упаковки, а также микроискажений (присутствие кристаллов с вариацией периода решетки) [28]. Все три фактора могут иметь место в случае исследованных нами образцов фуллеритов. Даже при добавлении всего 0.5 мас. % C_{70} наблюдается снижение интенсивности линий ГЦК C_{60} почти в 5 раз, хотя полуширина линий почти не возрастает. Снижение интенсивности линий C_{60} обусловлено не только уменьшением объемной доли самой фазы, но и усилением дефектности смесей и, по-видимому, их дисперсности. Внесение дефектов в структуру фуллерита C_{60} и уменьшение среднего размера порошинок приблизительно в 5 раз посредством механического растирания эталонного образца в ступке (по результатам измерений на оптическом микроскопе от ~23 мкм до <5 мкм) приводит к снижению интенсивности при той же полуширине линий на дифрактограмме примерно в 2.5 раза (рис. 1, 3), при этом параметр решетки не изменяется ($a_0 = 14.17$ Å).

Присутствие “плеча” в области линии (111) ГЦК C_{60} на дифрактограммах исходных образцов, содержащих от 0 до 25 мас. % C_{70} (рис. 2), позволяет сделать вывод о наличии в них дефектов упаковки. Величина параметра решетки a_0 колеблется в интервале от 14.17 до 14.22 Å (таблица). Важно отметить, что положение “плеча” практически совпадает с положением линий (111) ГЦК–/(002) ГПУ– C_{70} . Однако, других линий этих фаз не зафиксировано, хотя последние на уровне чувстви-

тельности применяемого метода все же могут присутствовать в составе образцов смесей, характеризуясь малой интенсивностью линий и перекрытием наиболее интенсивных из них с “галом” в интервале углов 15–23 град. Присутствие последнего характерно для исходного (рис. 2) и отожженного (рис. 3) состояния образцов смесей, и может быть обусловлено наложением линий различных фаз, включая фазы кристаллических сольватов (в случае исходных свежеприготовленных смесей), C_{70} , C_{60} , оксидов фуллеренов, частично разрушенных молекул фуллеренов и т.д.

Отжиг образцов при 200–400°C в течение 2 ч в динамическом вакууме приводит к распаду “высокотемпературного” кристаллического сольвата [4]. На рис. 3 приведены дифрактограммы для образцов с различным содержанием C_{70} после отжига при 200°C (при температурах 300 и 400°C дифрактограммы имеют аналогичный характер). При преобладании C_{70} в составе смеси (95 и 100 мас. %) распад сольвата происходит с образованием ГПУ-фазы, причем, для образца, с 5 мас. % C_{60} отдельных линий ГЦК– C_{60} не обнаружено. Параметры ГПУ-решетки C_{70} в смеси меньше ($a = 10.52$ Å, $c = 17.30$ Å), чем для чистого C_{70} ($a = 10.55$ Å и $c = 17.32$ Å), очевидно, вследствие замещения в ней части молекул C_{70} на C_{60} . Полученное согласуется с данными [2, 4]. В фазовом составе смеси содержащей равное количество фуллеренов обоих типов присутствует как ГЦК-фуллерит C_{60} , образующийся еще при получении, так и ГПУ-фуллерит $C_{70}(C_{60})$, формирующийся в результате распада “высокотемпературного” сольвата (C_{70}, C_{60}) · $C_6H_5CH_3$ [4], с заметно уменьшенными параметрами решетки ($a = 10.43$ Å и $c = 17.23$ Å). Для образцов с содержанием C_{70} от 0.5 до 20 мас. % C_{70} линий ГЦК- или ГПУ-фуллерита C_{70} не обнаружено из-за их низкой интенсивности или отсутствия данных фаз. Для образца, содержащего 25 мас. % C_{70} , на дифрактограмме уже присутствуют отдельные линии C_{70} , при этом “гало” сохраняется.

Для всех исходных смесей увеличение разницы между a_0 и параметром решетки, вычисленным, например, по последней линии (333) (таблица), усиление разброса экспериментальных точек относительно экстраполяционной зависимости $a(\text{Å})$ от $\cos^2\theta/\sin\theta$, качественно могут указывать на возрастание концентрации дефектов и степени дефектности в целом при повышении содержания C_{70} в смеси. Однако монотонной закономерности между изменением параметра решетки a_0 и содержанием C_{70} в смеси не обнаружено. Можно предполагать, что в данном случае растворимость C_{70} в ГЦК– C_{60} свыше 0.5 мас. % отсутствует. Если допустить, что выполняется правило Вегарда, то содержанию 0.4–0.5 мас. % C_{70} должен соответствовать параметр решетки ~14.17 Å. Однако уже для чистого перекристаллизованного из раствора эта-

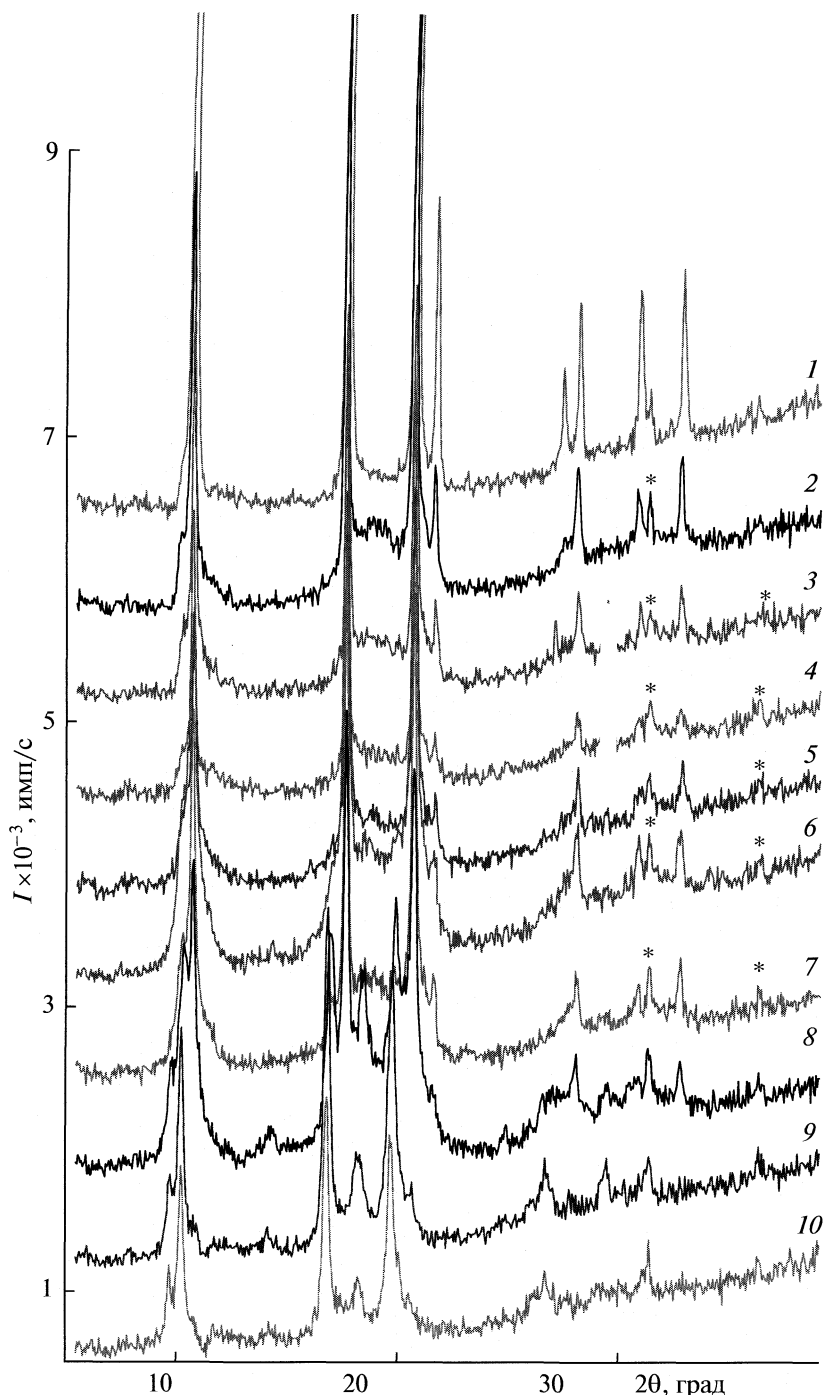


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $C_{60}-C_{70}-C_6H_5CH_3$ после отжига при $200^\circ C$ в течение 2 ч при различном соотношении C_{60}/C_{70} . Обозначения см. рис. 2.

лона C_{60} параметр решетки равен $14.19 \text{ \AA}$, поэтому определить существование растворимости до 0.5 мас. % C_{70} в ГЦК- C_{60} по изменению величины параметра решетки в данном случае не представляется возможным.

Исследования смесей отожженных при $200-400^\circ C$ показали, что по сравнению с исходным

состоянием изменений в форме и интенсивности “плеча” в малоугловой области линии (111) ГЦК- C_{60} не происходит. Исходя из этого, наиболее вероятно то, что дефекты упаковки сохраняются. После отжига параметр ГЦК-решетки a_0 колеблется в интервале значений $14.16-14.21 \text{ \AA}$, т.е. почти не изменяется по сравнению с исходным состоянием. Полуширина линий ГЦК-фуллерита

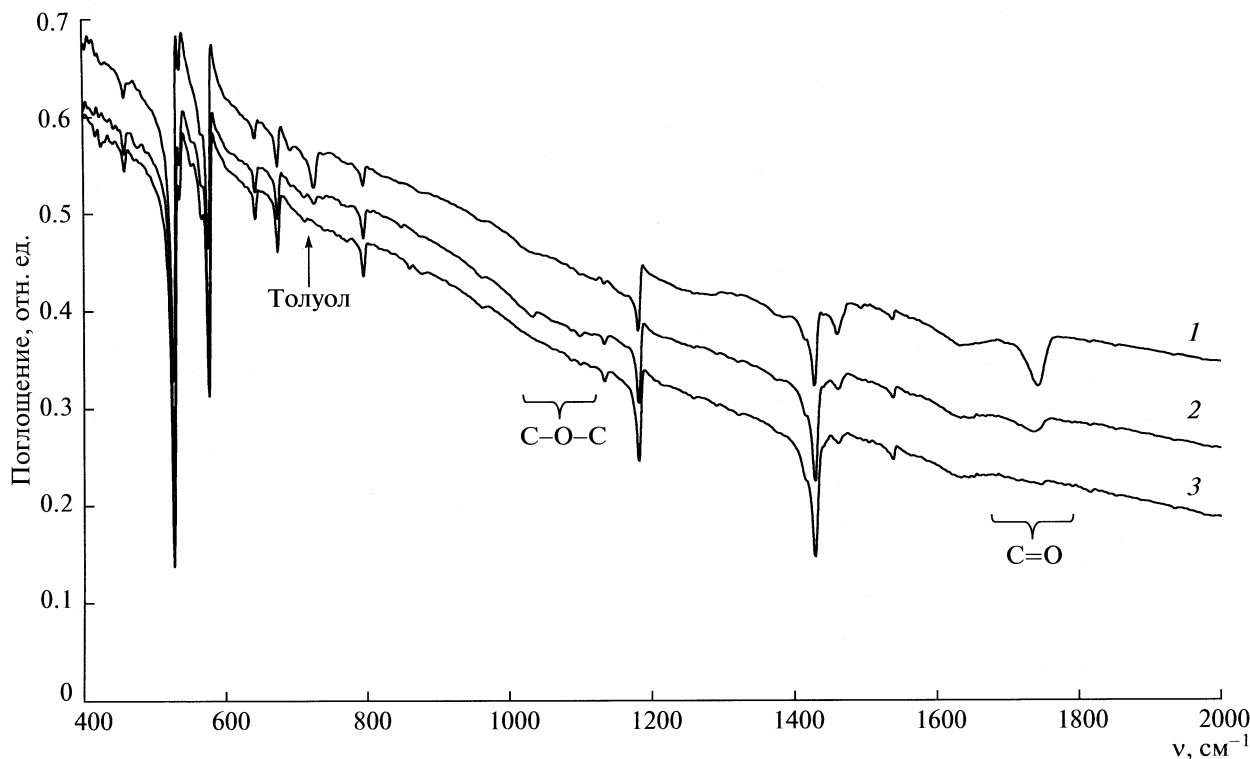


Рис. 4. ИК-спектры смеси фуллеренов (20 мас. % C_{70}): 1 — исходная смесь, 2 — после отжига 2 ч при 200°C на воздухе, 3 — после отжига 2 ч при 400°C в динамическом вакууме; ν — волновое число.

C_{60} после отжига также практически не изменяется. В результате отжига при температуре 200°C в течение 2 ч разница между значениями a_0 и a , определенным по каждой из линий, например (333) и (422), в пределах ошибки незначительна. По-видимому, часть дефектов, приводящая к значительному разбросу линий на дифрактограммах свежеприготовленных смесей относительно табличных значений межплоскостных расстояний, обусловлена именно присутствием толуола в виде кристаллических сольватов или в “свободном” виде в микропорах и на поверхностях микрокристаллов [19] и эта часть исчезает после отжига, хотя при этом толуол может уходить не полностью. Так как размеры пор в фуллерите и размер молекулы толуола не совпадают, то в результате плотность упаковки фуллерита на границах микрокристаллов и в микропорах в присутствии молекул толуола будет ниже и степень разупорядочения такой структуры выше. Вероятно, при уменьшении размера зерен объемная доля зон разупорядочения будет возрастать.

Интересным является и тот факт, что в результате отжига смесей при 400°C разброс между параметрами a_0 и a , определенным по отдельным линиям, вновь становится заметным (таблица 1). Можно предположить, что после отжига в вакууме в течение 2 ч при повышенной температуре ($\geq 400^{\circ}\text{C}$) начинаются процессы деформации ре-

шетки, особенно при наличии в образцах небольшого количества кислорода и растворителя. При отжиге при более высокой температуре (600 – 700°C) параметр решетки может значительно увеличиться с последующим разрушением кристаллической структуры [18].

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что спектры образцов после отжига в вакууме при 400°C не содержат полос поглощения, характерных для окислов и промежуточных стадий разрушения молекул фуллерена, для которых свойственно присутствие карбониллов ($\text{C}=\text{O}$) (рис. 4). Однако, фрагменты каркасов молекул C_{60} и C_{70} не связанных с кислородом могут присутствовать в составе образцов. В этом случае “гало” на дифрактограммах может быть обусловлено не только наложением значительно уширенных линий фаз фуллеренов C_{70} и C_{60} , но и присутствием неокисленных фрагментов молекул фуллеренов.

Высокую степень дефектности исследованных образцов смесей качественно подтверждают данные ДСК, представленные на рис. 5. Для эталонного образца C_{60} зафиксирован эндотермический пик с максимумом при -15.5°C с энтальпией ~ 5.3 Дж/г, соответствующий ориентационному фазовому переходу (ОФП) (-11 [29], -13 [30] или -15°C [31] по данным разных авторов). После его перекристаллизации в испарителе фиксируются два пика: с максимумами при -22°C (с энтальпией около

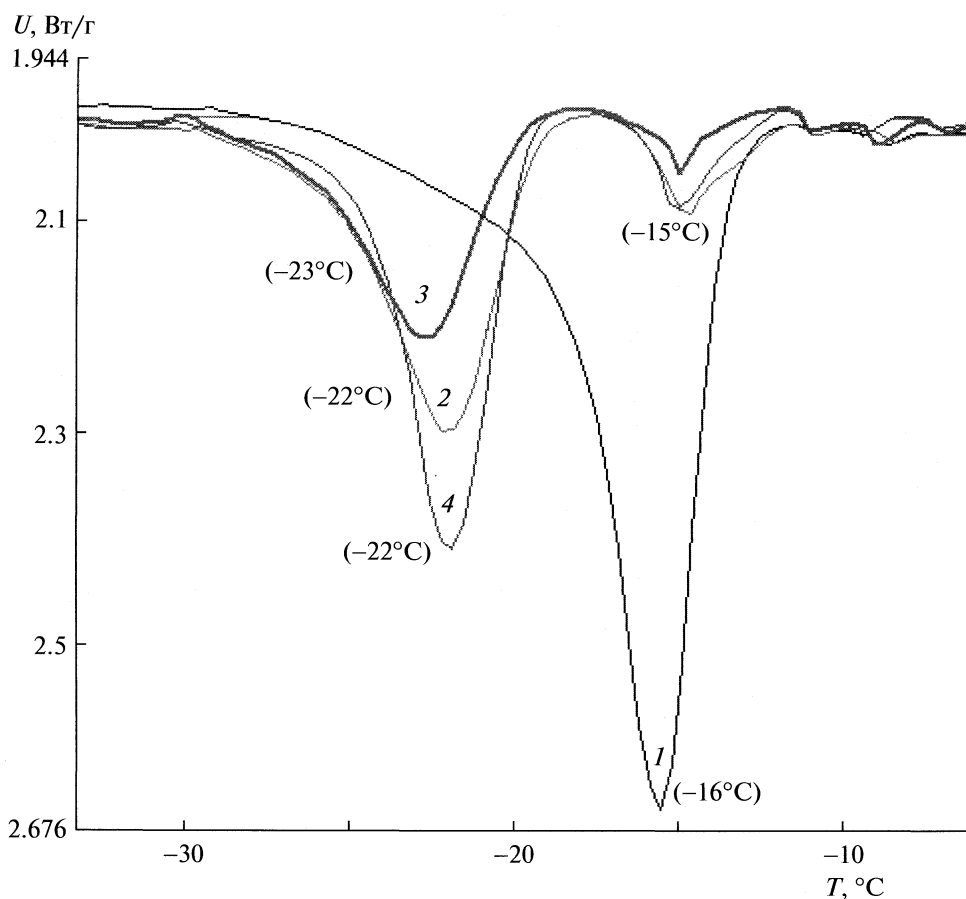


Рис. 5. Кривые ДСК C_{60} : 1 — эталона, 2–4 — эталона после перекристаллизации (2) и отжига при 200 (3) и 300°C (4) в вакууме в течение 2 ч (в скобках приведена температура максимума пика); U — тепловой поток.

4.1 Дж/г) и при -15°C (с энтальпией ~ 0.7 Дж/г). Появление второго дополнительного пика на кривых ДСК в области более низких температур обусловлено, прежде всего, наличием дефектов кристаллической решетки фуллера, присутствием твердых примесей [30], а также растворителей [19]. Причем, чем больше концентрация дефектов и примесей, тем шире дополнительный низкотемпературный пик на кривой ДСК и при более низкой температуре он наблюдается. Кроме того, для образцов полученных быстрым испарением раствора толуола, по сравнению с медленным испарением, также фиксируется двойной пик ОФП на кривых ДСК.

Эффект влияния “быстрого” испарения аналогичен эффекту влияния добавок C_{70} в C_{60} (≥ 0.49 мас. %). При быстром испарении растворителя образуются трехмерные кристаллы со смещенными положениями молекул [3]. Низкотемпературный пик на кривой ДСК характерен для ОФП в областях с дефектами упаковки, где расстояния между ближайшими молекулами могут быть больше [32]. Отмечается также [19], что в результате механического растирания C_{60} , как след-

ствие усиления дефектности структуры, на кривых ДСК пик, соответствующий ОФП, расширяется, а его температура уменьшается и с увеличением времени растирания пик практически исчезает.

В нашем случае при добавлении к C_{60} всего 0.5 мас. % C_{70} пики на кривых ДСК полностью исчезают. При более высоких концентрациях C_{70} , а также для чистого C_{70} не обнаружено эффектов, соответствующих ориентационным фазовым переходам в C_{60} и C_{70} , наблюдаемым многими авторами, в том числе, работ [31, 33–36]. Отжиг перекристаллизованных смесей в динамическом вакууме при 200–400°C не приводит к заметным изменениям на кривых ДСК.

Как уже отмечалось выше, наличие дефектов структуры, дисперсность кристаллитов фуллеритов определяют во многом их способность к окислению. Данные ДСК (рис. 6) показывают, что при нагреве на воздухе при скорости 20 К/мин заметное окисление и сублимация исходной перекристаллизованной смеси начинаются при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$, в то время как для эталонных образцов C_{60} и C_{70} свыше 450–500°C. Вместе с этим

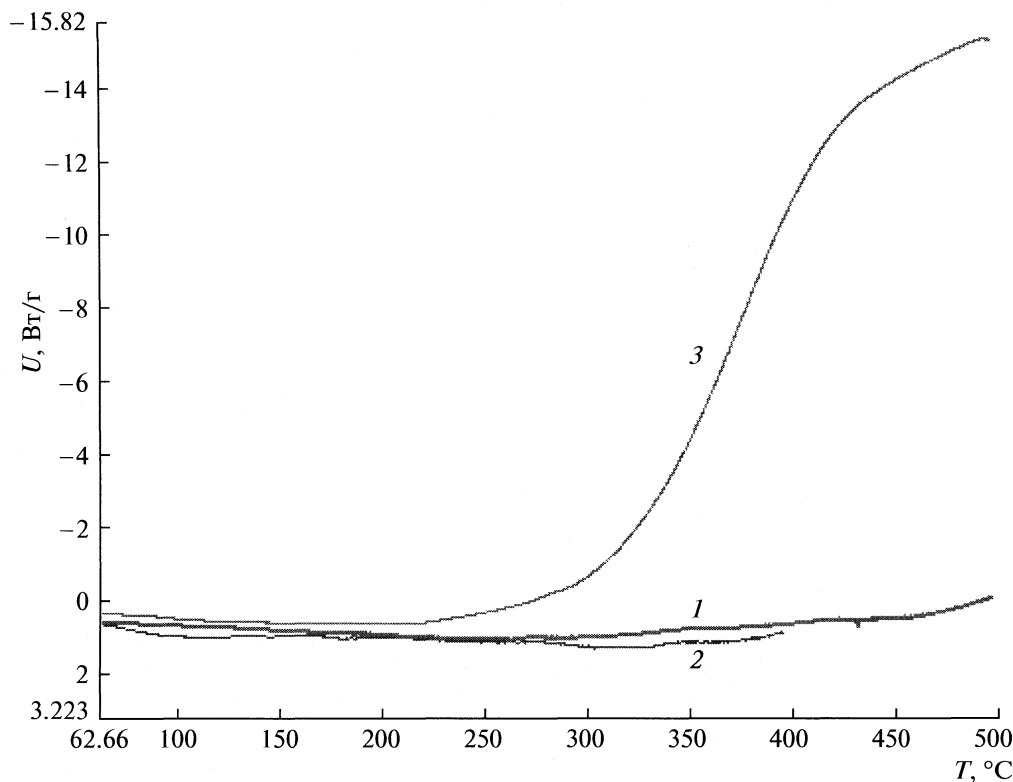


Рис. 6. Кривые ДСК: 1 – эталона C_{60} ; 2 – эталона C_{70} ; 3 – свежеприготовленной смеси фуллеренов C_{60} – 20 мас. % C_{70} , полученной экстракцией толуолом из фуллереновой сажи. Нагрев проводился на воздухе при скорости 20 К/мин.

предварительный отжиг в вакууме при 200°C образцов смеси, приготовленных перекристаллизацией в испарителе, при последующем нагреве на воздухе дает результаты, аналогичные полученным на эталонах. Причиной разного поведения образцов может быть появление в них в процессе получения примесей, таких как толуол, окислы, кислород, продукты распада фуллеренов и т.д.

Исследования, проведенные с применением метода ИК-спектроскопии показали, что эталоны C_{60} и C_{70} как до, так и после перекристаллизации практически не содержат окислов и окисленных фрагментов разрушенных каркасов фуллеренов (рис. 7). Вместе с тем оба перекристаллизованных эталона содержат толуол, причем, в C_{70} его количество заметно выше, что обусловлено образованием кристаллического сольвата $C_{70} \cdot C_6H_5CH_3$. После отжига при 200°C на воздухе в течение 2 ч в C_{70} толуол практически полностью исчезает, а в C_{60} сохраняется, что отмечается также и в [19]. При этом заметного окисления эталонов по ИК-данным не происходит, что коррелирует с данными ДСК.

Спектры смесей после перекристаллизации (рис. 4) как приготовленных из эталонов, так и полученных из фуллеренсодержащей сажи, помимо полос поглощения принадлежащих C_{60} , C_{70} и толуолу содержат слабые по интенсивности по-

лосы поглощения карбониллов ($C=O$) в диапазоне 1735–1740 cm^{-1} , появляющиеся при разрушении молекул фуллеренов. Колебания $C-O-C$ -групп в диапазоне 1030–1100 cm^{-1} практически отсутствуют. Наблюдаемое свидетельствует о том, что окисление и разрушение фуллеренов происходит уже в процессе получения образцов. Отжиг смесей при 200°C в динамическом вакууме (10^{-3} – 10^{-4} атм.) приводит к практически полному исчезновению толуола из образцов, при этом иногда наблюдается окисление образцов, очевидно, происходящее с участием адсорбированного молекулярного кислорода и молекулярного кислорода, захваченного решеткой фуллерита в условиях низкого вакуума (10^{-1} – 10^{-2} атм.) в процессе получения. При вакуумировании процессы удаления молекулярного кислорода и окисления молекул фуллерена конкурируют [19]. Отжиг при 400°C в вакууме позволяет избавиться как от окислов, так и от окисленных фрагментов молекул фуллеренов. Важно отметить, что образцы смесей предварительно подвергнутых отжигу в вакууме при 200–400°C с последующим отжигом на воздухе при 200°C практически не окисляются, в отличие от свежеприготовленных, что коррелирует результатами ДСК.

При прочих равных условиях различие в интенсивности процессов окисления эталонов и исход-

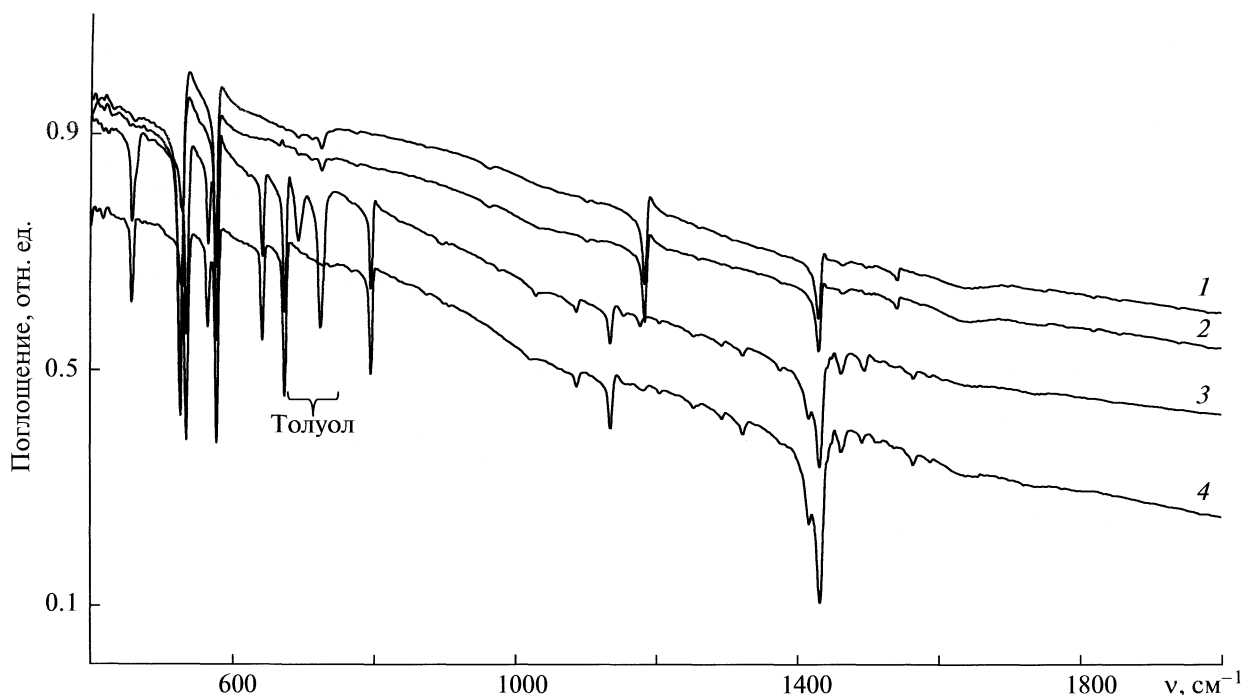


Рис. 7. ИК-спектры эталонов C_{60} и C_{70} : 1 — исходного C_{60} , 2 — C_{60} после отжига 2 ч при 200°C , 3 — исходного C_{70} , 4 — C_{70} после отжига 2 ч при 200°C .

ных смесей, полученных перекристаллизацией, не может быть обусловлено напрямую присутствием остаточного толуола — данные ИК-спектроскопии указывают на его наличие во всех свежеприготовленных образцах. Окисленные фрагменты разрушения молекул фуллерена сохраняются после отжига в вакууме при 200°C , при этом отоженные смеси C_{60} – C_{70} почти не окисляются по сравнению со свежеприготовленными. По этой причине интенсивность процесса окисления образцов в данном случае не сильно зависит от результатов частичной деструкции молекул фуллеренов с образованием окисленных фрагментов каркасов при получении смесей.

Отжиг в динамическом вакууме при 200°C приводит к полному или частичному (как в случае C_{60}) удалению не только толуола, но и молекулярного кислорода [6, 7, 19]. Причем, по-видимому, чем большее количество газовых примесей содержится в исходных образцах, тем большая доля молекулярного газа, главным образом кислорода, остается в процессе вакуумирования и низкотемпературного нагрева и тем более интенсивно окисление реализуется в процессе вакуумной термической обработки при 200°C . Большей дефектности и дисперсности перекристаллизованных смесей, скорее всего, сопутствует более заметная доля исходного адсорбированного или диффундировавшего в глубину кристаллитов молекулярного кислорода. По этой причине процесс окисления свежеприготовленных смесей происходит

гораздо интенсивнее, чем смесей после отжига и эталонов C_{60} и C_{70} , полученных аналогичным способом.

Таким образом, результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что при получении смесей C_{60} – C_{70} с содержанием от 0.5 до 50 мас. % C_{70} испарением кипящего раствора толуола образования ГЦК-твердого раствора C_{70} в C_{60} не происходит. При этом возможно образование ГПУ-твердого раствора C_{60} в C_{70} в результате термически активированного распада тройного кристаллического сольвата системы C_{60} – C_{70} – $C_6H_5CH_3$. Структурное состояние многофазных смесей, формирующихся в далеких от равновесия условиях, характеризуется высокой степенью дефектности и большей способностью их к окислению по сравнению с C_{60} и C_{70} .

Работа выполнена при поддержке гранта по программе фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка и исследование фуллеренсодержащих наномодификаторов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kniaz K., Fischer J.E., Girifalco L.A. et al. // Sol. State Comm. 1995. V. 96. P. 739.
2. Sai Baba M., Lakshmi Narasimhan T.S., Balasubramanian R. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1333.
3. Dorset D.L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 16706.
4. Еремина М.А., Ладьянов В.И., Никонова Р.М. // Журн. физ. химии. В печати.

5. *Takahashi J.* // J. Electron Microscopy. 2000. V. 49. № 6. P. 719.
6. *Wohlers M., Werner H., Belz T. et al.* // Microchim. Acta 1997. V. 125. P. 401.
7. *Itoh T., Nitta S. and Nonomura S.* // J. Phys. Chem. Sol. 1997. V. 58. № 11. P. 1741.
8. *Kaneko K., Ishii C., Arai T. et al.* // Ibid. 1993. V. 97. P. 6764.
9. *Dworkin A., Szwarc H. and Ceolin R.* // Europhys. Lett. 1993. V. 22. № 1. P. 35.
10. *Werner H., Bublak D., Gobel U. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. № 7. P. 869.
11. *Gallagher P.K. and Zhong Z.* // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. P. 2247.
12. *Wohlers M., Werner H., Herein D. et al.* // Synth. Met. 1996. V. 77. P. 299.
13. *McKee D.W.* // Carbon. 1991. V. 29. № 7. P. 1057.
14. *Scanlon J.C., Brown J.M. and Ebert L.B.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 15. P. 3921.
15. *Shulga Yu.M., Baskakov S.A., Martinenko V.M. et al.* // 7th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC'2005 June 27–July 1. St Petersburg. Russia. P. 153.
16. *Cox G.B.M., Heiney P.A., Cox D.E. et al.* // Chem. Phys. 1992. V. 168. P. 185.
17. *Vogel W.* // Appl. Phys. A. 1996. V. 62. P. 295.
18. *Sundar C.S., Bharathi A., Hariharan Y. et al.* // Sol. St. Comm. 1992. V. 84. № 8. P. 823.
19. *Скокан Е.В.* Физико-химические свойства фуллерита C₆₀ и синтезированных на его основе модифицированных фаз: Дис. ... д-ра хим. наук. 02.00.04. М.: РГБ, 2006.
20. *Schryvers D., van Tendeloo G., van Landuyt J. et al.* // Meccanica. 1995. V. 30. P. 433.
21. *Bensch W., Werner H., Bartl H. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 18. P. 2791.
22. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977.
23. *Adler R.P.I. and Wagner C.N.J.* // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 12. P. 3451.
24. *Wagner C.N.J., Tetelman A.S., Otte H.M. et al.* // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 10. P. 3080.
25. *Chow P.C., Jiang X., Reiter G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 2943.
26. *Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R. et al.* // Ibid. 1991. V. 66. P. 2911.
27. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // Успехи физ. наук. 1998. V. 168. № 11. P. 1195.
28. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей М.: Изд-во МГУ, 1978.
29. *Pitsi G., Caerels J. and Thoen J.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 2. P. 915.
30. *Gangopadhyay A.K., Kowalewski T., Schilling J.S.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 239. P. 387.
31. *Dworkin A., Szwarc H. and Ceolin R.* // Europhys. Lett. 1993. V. 22. № 1. P. 35.
32. *Vaughan G.B.M., Chabre Y. and Dubois D.* // Europhys. Lett. 1995. V. 31. № 9. P. 525.
33. *de Bruijn J., Dworkin A., Szwarc H. et al.* // Ibid. 1993. V. 24 № 7. P. 551.
34. *Meingast C., Gugenberger F., Haluska M. et al.* // Appl. Phys. A. 1993. V. 56. P. 227.
35. *Grivei E., Nysten B., Cassart M. et al.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 3. P. 1705.
36. *Tanaka T. and Atake T.* // J. Phys. Chem. Sol. 1996. V. 57. № 3. P. 277.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.123

РАСТВОРИМОСТЬ $C_{60}Br_n$ ($n = 6, 8, 24$) В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2009 г. К. Н. Семенов*, Н. А. Чарыков**, В. А. Кескинов**, А. К. Пяртман**,
В. В. Яковлев**, О. В. Арапов**

*Санкт-Петербургский государственный университет

**ЗАО “Инновации Ленинградских институтов и предприятий”, Санкт-Петербург

E-mail: semenov1986@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2008 г.

Изучена политермическая (в интервале температур 20–80°C) растворимость бромпроизводных фуллерена $C_{60}Br_n$ ($n = 6, 8, 24$) в некоторых растворителях (*о*-ксилоле, *о*-дихлорбензоле, *н*-деканол-1, энантовой кислоте). Приведены соответствующие политермы растворимости.

В настоящее время сравнительно небольшое количество работ посвящено изучению растворимости легкого фуллерена C_{60} в политермических условиях, а именно в следующем классе растворителей: *н*-гексане [1–3], тетралине [4], дисульфиде углерода [1, 2, 5], четыреххлористом углероде [6, 7], *н*-бутиламине [2, 8]; некоторых ароматических растворителях: бензоле [2, 3, 8], толуоле [1–3, 5–7], *о*-ксилоле [2, 3, 5, 9], *о*-дихлорбензоле [1–6], 1,2,4-трихлорбензоле [2, 8], 1,3-дифенилацетоне [4], тиюфене [2, 8], тетрагидротиофене [2, 8], тетрагидрофуране [2, 8], высших изомерных карбоновых кислотах [10], одноосновных карбоновых кислотах нормального строения [11–14], алканоллах [15], оливковом масле [16]. При этом практически не найдено ни одной работы, посвященной растворимости каких-либо производных фуллеренов, причем как легких (C_{60} и C_{70}), так и тяжелых фуллеренов C_n ($n \geq 76$), так же как и производных эндо- и экзотипа [17, 18].

Настоящая работа посвящена изучению растворимости бромпроизводных фуллерена $C_{60}Br_n$ ($n = 6, 8, 24$) в некоторых растворителях (*о*-ксилоле, *о*-дихлорбензоле, *н*-деканол-1, энантовой кислоте) в интервале температур 20–80°C, принадлежащих к классам веществ, растворимость в которых для самого фуллерена C_{60} хорошо изучена и сравнительно высока (см., например, [1–6, 9, 11–15]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовали фуллерен C_{60} чистотой 99.9 мас. % с основной определяемой примесью C_{70} (~0.1 мас. %), производства ЗАО “ИЛИП” (Санкт-Петербург), моле-

кулярный Br_2 , безводный $FeBr_3$, а также *н*-деканол-1, энантовую кислоту, *о*-ксилол, *о*-дихлорбензол марок “ч.д.а.”.

Синтез бромпроизводного фуллерена $C_{60}Br_6$ проводили по методике [19]. В 15 мл *о*-дихлорбензола при комнатной температуре растворяли 400 мг C_{60} , далее раствор отфильтровывали через бумажный фильтр для удаления следов нерастворившегося фуллерена, затем к раствору добавляли тысячекратный избыток молекулярного Br_2 (~1.1 мл). После этого раствор отстаивался при комнатной температуре в течение нескольких дней, затем его отфильтровывали и промывали 2 мл гексана и 2 мл дихлорметана. Избыток Br_2 и *о*-дихлорбензола затем отгоняли в вакуумном сушильном шкафу при комнатной температуре и остаточном давлении 0.01 мм рт.ст. В результате получали коричнево-черный мелкодисперсный порошок смешанного сольвата $C_{60}Br_6 \cdot 0.5Br_2 \cdot 0.5C_6H_4(CH_3)_2$, состав которого далее был подтвержден весовым методом (при прокаливании в вакууме при ~100°C).

Синтез бромпроизводного фуллерена $C_{60}Br_8$ проводили по методике [19]. В 10 мл жидкого Br_2 растворяли 150 мг C_{60} . Раствор отстаивался при комнатной температуре в течение 15–30 мин, далее его отфильтровывали через бумажный фильтр, избыток Br_2 затем отгоняли в вакуумном сушильном шкафу при комнатной температуре. В результате практически количественно получен темно-коричневый мелкодисперсный порошок бисольвата $C_{60}Br_8 \cdot 2Br_2$, состав которого далее был также подтвержден весовым методом.

Синтез бромпроизводного фуллерена $C_{60}Br_{24}$ проводили по методике [20]. В небольшом избытке ~2 мл жидкого Br_2 растворяли 300 мг C_{60} в рас-

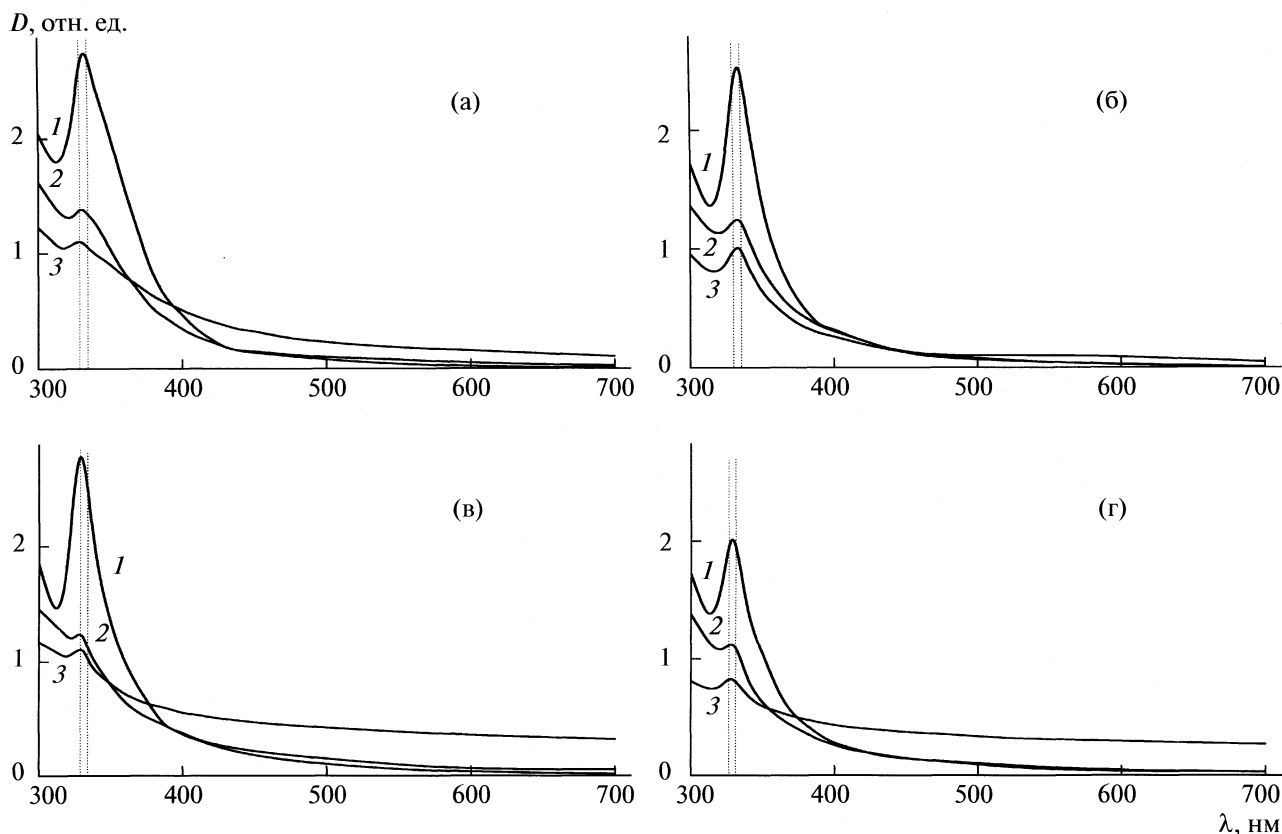


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $C_{60}Br_n$ в *o*-ксилоле (а), *o*-дихлорбензоле (б), энантиовой кислоте (в) и *n*-деканале-1 (г); $n = 6$ (1), 8 (2) и 24 (3); $\lambda_{\max} = 330$ нм.

твор добавляли 50 мг катализатора $FeBr_3$, затем раствор перемешивали в течение 40 мин, далее отфильтровывали через бумажный фильтр, избыток Br_2 затем отгоняли в вакуумном сушильном шкафу при комнатной температуре, твердую фазу затем промывали 30%-ным водно-этанольным раствором. В результате практически количественно получали оранжевый мелкодисперсный порошок моносолевата $C_{60}Br_{24} \cdot Br_2$, состав которого далее был также подтвержден весовым методом.

Для идентификации сольватов бромпроизводных $C_{60}Br_n \cdot mBr_2$ ($n = 6, 8, 24$, $m = 0.5, 2, 1$) на приборе SHIMADZU FTIR-8400S получали ИК-спектры поглощения твердых образцов указанных соединений. Сопоставление полученных спектров с литературными данными [19–21] показало их хорошее соответствие. Идентификацию сольватов бромпроизводных $C_{60}Br_n$ также проводили термогравиметрическим методом на венгерском дериватографе Q-1500, при этом также подтверждена индивидуальность полученных бромпроизводных.

Экспериментальное изучение зависимости растворимости бромпроизводных фуллерена $C_{60}Br_n$ ($n = 6, 8, 24$) от температуры проводили методом

изотермического насыщения. Полученные растворы $C_{60}Br_n$ ($n = 6, 8, 24$) в указанных растворителях (во всех случаях брали значительный избыток фуллеренов – 100 мг фуллеренов на 10 мл раство-

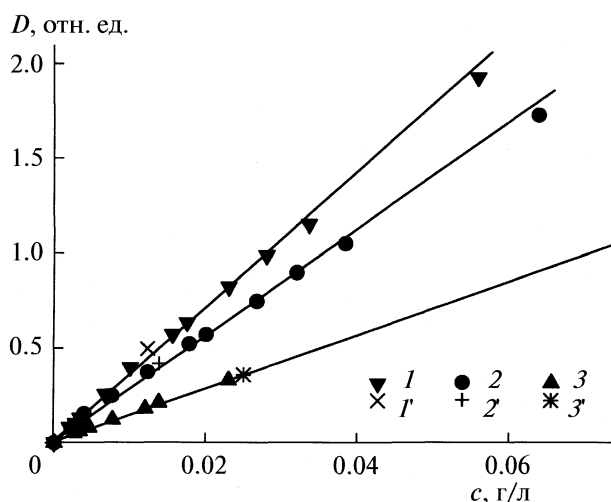


Рис. 2. Зависимости оптической плотности растворов $C_{60}Br_n$ в *o*-ксилоле (1–3) и *o*-дихлорбензоле (1'–3') от концентрации растворов на длине волны $\lambda = 330$ нм; $n = 6$ (1, 1'), 8 (2, 2') и 24 (3, 3').

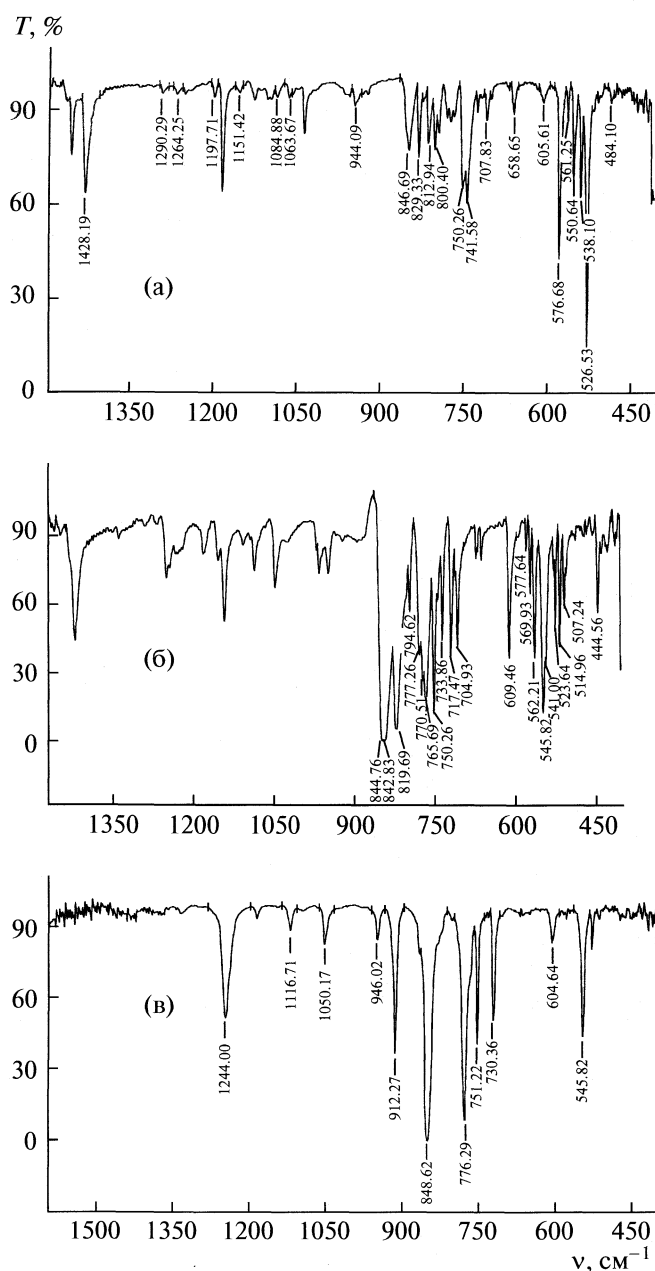


Рис. 3. ИК-спектры образцов $C_{60}Br_n$, $n = 6$ (а), 8 (б) и 24 (в).

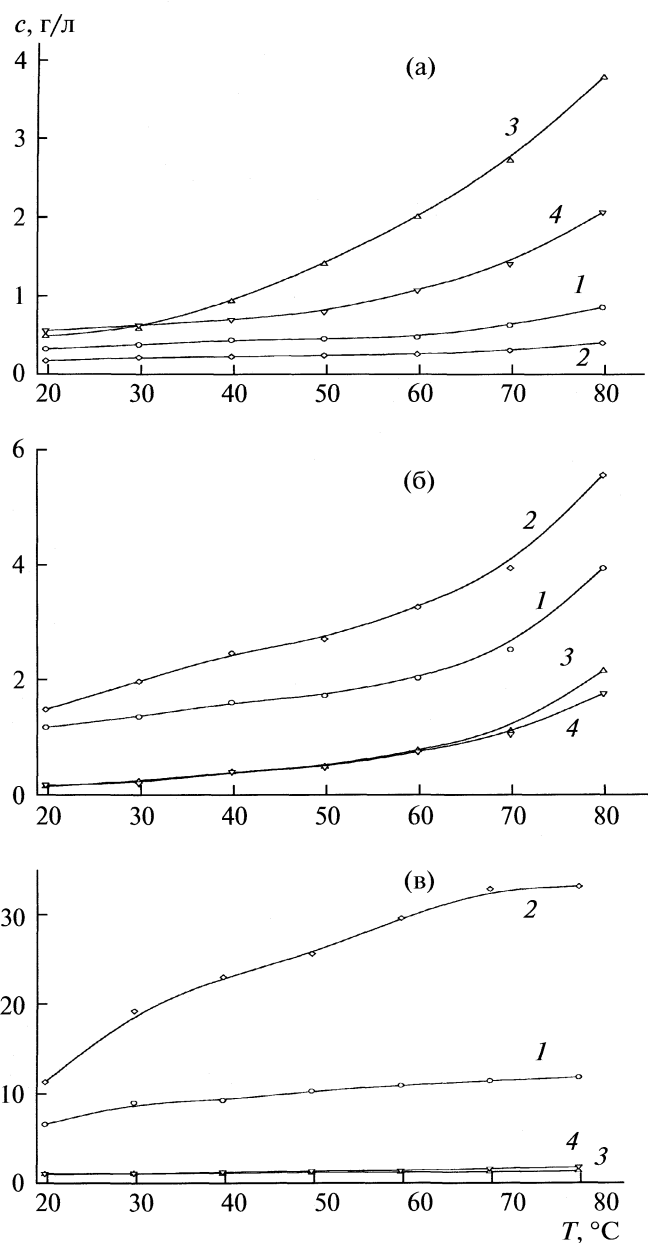


Рис. 4. Полимеры растворимости $C_{60}Br_n$; $n = 24$ (а), 8 (б) и 6 (в) в *o*-ксилоле (1), *o*-дихлорбензоле (2), *n*-деканол-1 (3) и энантовой кислоте (4).

рителя) подвергали насыщению в интервале температур 20–80°C в термостатирующем шейкере (точность термостатирования ± 0.05 K) в течение 10 ч при каждой температуре. Определение концентраций после каждого этапа насыщения $C_{60}Br_n$ проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Spescord-32 при длине волны $\lambda = 330$ нм. Коэффициенты экстинкции $C_{60}Br_n$ на этой длине волны были получены предварительно при растворении навесок $C_{60}Br_n$ в избытках во всех растворителях с последующим получением электронных спектров поглощения растворов.

Спектры поглощения $C_{60}Br_n$ в *o*-ксилоле, *o*-дихлорбензоле, энантовой кислоте и *n*-деканол-1 представлены на рис. 1. Видно, что растворы $C_{60}Br_n$ во всех растворителях в видимой и ближней УФ-области имеют хорошо выраженные пики поглощения при $\lambda = 330 \pm 2$ нм. Авторы предлагают следующие формулы для расчета концентраций $C_{60}Br_n$ независимо от растворителя:

$$c_6 = 0.0292 D_{330}, \quad (1)$$

$$c_8 = 0.0350 D_{330}, \quad (2)$$

$$c_{24} = 0.0667 D_{330}, \quad (3)$$

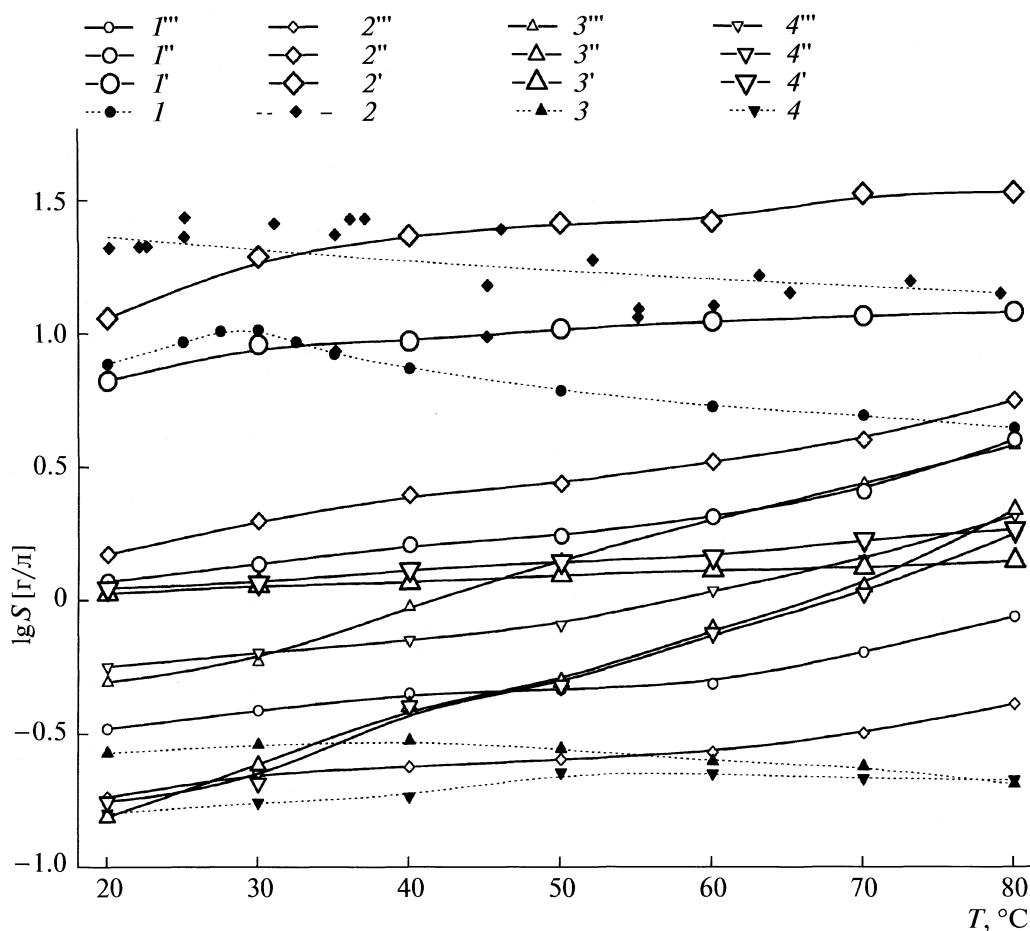


Рис. 5. Политермы растворимости C_{60} (1–4) в сравнении с $C_{60}Br_n$ в *o*-ксилоле (1–1'''), *o*-дихлорбензоле (2–2'''), *n*-деканол-1 (3–3''') и энантовой кислоте (4–4'''); $n = 6$ (1'–4'), 8 (1''–4'') и 24 (1'''–4''').

где c_n — концентрация $C_{60}Br_n$, г/л; D_{330} — оптическая плотность раствора $C_{60}Br_n$ при ширине спектрофотометрической кюветы 1 см.

На рис. 2 представлена выполнимость закона Бугера–Ламберта–Бера на примере растворов $C_{60}Br_n$ в *o*-ксилоле и *o*-дихлорбензоле. Как видно, закон выполняется во всем изученном диапазоне оптических плотностей растворов, что позволяет использовать расчетные формулы (1)–(3). Аналогичные результаты получены и для растворов $C_{60}Br_n$ в *n*-деканол-1 и энантовой кислоте.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены ИК-спектры исследуемых соединений. Политермы растворимости в бинарных системах $C_{60}Br_n$ –растворитель (*o*-ксилол, *o*-дихлорбензол, энантовая кислота, *n*-деканол-1) представлены на рис. 4, а на рис. 5 они сравнены с политермами растворимости C_{60} (использованы литературные данные [5, 12, 22, 23]).

На рис. 6 в качестве примера представлены дериватограммы $C_{60}Br_{24}$ и $C_{60}Br_8$, полученные в открытом объеме на воздухе при скорости нагрева 10 К/мин. Видно, что при 164 ± 3 и 135 ± 3 °C происходит диссоциация $C_{60}Br_{24}$ и $C_{60}Br_8$ практически с полным испарением Br_2 , оставшаяся масса “разрушенного C_{60} ” окисляется и испаряется также практически до конца при температурах до 1000 °C. Аналогичные результаты получены и для $C_{60}Br_6$.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы.

1. Все Br -производные C_{60} сравнительно хорошо растворимы в изученных растворителях, растворимость в зависимости от типа растворителя и температуры составляет от десятых до первых десятков г/л.

2. Во всех случаях растворимость монотонно возрастает с ростом температуры: $dS(C_{60}Br_n)/dT > 0$.

3. Для ароматических растворителей (*o*-ксилола и *o*-дихлорбензола) характерно значительное

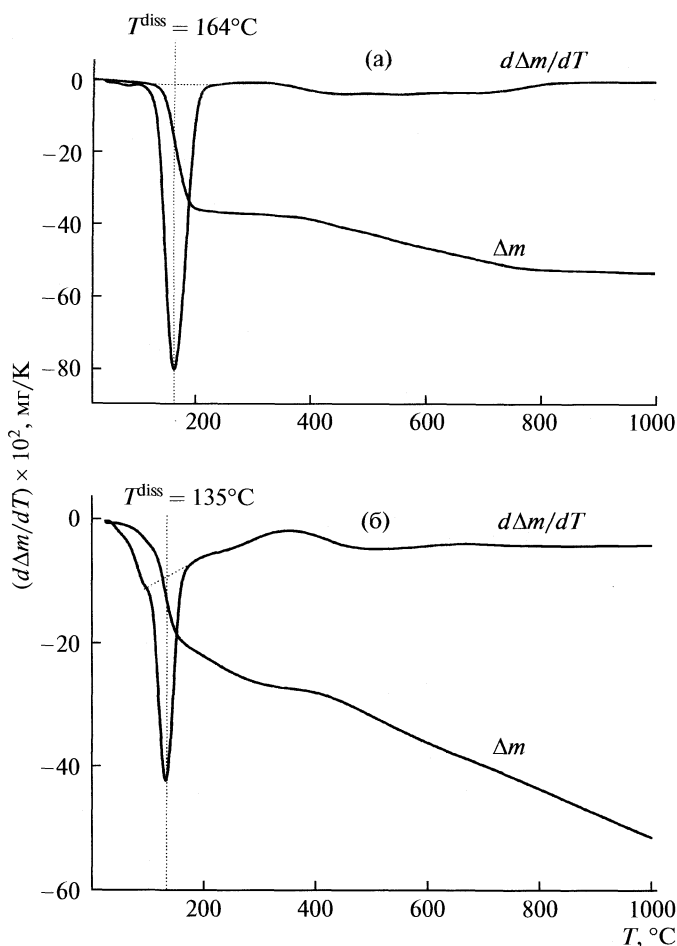


Рис. 6. Дериватограммы $C_{60}Br_n$; $n = 24$ (а) и 8 (б), полученные на воздухе при скорости нагрева 10 К/мин.

Растворимость $C_{60}Br_n$ (S , г/л) в различных растворителях (I – *o*-ксилол, II – *o*-дихлорбензол, III – *n*-деканол-1, IV – энантовая кислота)

T , °C	I	II	III	IV
$n = 24$				
20	0.333	0.184	0.497	0.567
30	0.390	0.228	0.592	0.638
40	0.450	0.239	0.947	0.709
50	0.466	0.255	1.421	0.808
60	0.488	0.271	2.013	1.084
70	0.640	0.320	2.723	1.417
80	0.867	0.412	3.789	2.069
$n = 8$				
20	1.180	1.491	0.155	0.177
30	1.367	1.988	0.242	0.208
40	1.615	2.485	0.404	0.404
50	1.739	2.734	0.497	0.482
60	2.050	3.293	0.777	0.752
70	2.547	3.976	1.118	1.056
80	3.976	5.591	2.174	1.771
$n = 6$				
20	6.662	11.40	1.063	1.114
30	9.096	19.30	1.140	1.166
40	9.352	23.10	1.166	1.306
50	10.37	25.73	1.244	1.399
60	11.02	26.02	1.296	1.451
70	11.53	33.04	1.322	1.685
80	11.92	33.33	1.399	1.840

увеличение растворимости $C_{60}Br_n$ в ряду производных: S ($n = 24$) < S ($n = 8$) < S ($n = 6$).

4. Для неароматических растворителей (энантовой кислоты и *n*-деканол-1) характерен другой ряд значений: S ($n = 6$) > S ($n = 8$) $\approx$ S ($n = 24$).

5. Для производных $C_{60}Br_8$ и $C_{60}Br_6$ характерен следующий ряд S ($C_{60}Br_n$) в различных растворителях (I – *o*-ксилол, II – *o*-дихлорбензол, III – *n*-деканол-1, IV – энантовая кислота): $II > I > III \approx IV$.

6. Для $C_{60}Br_{24}$ характерен иной ряд: $III \approx IV > I > II$.

7. Растворимости C_{60} и $C_{60}Br_6$ в ароматических растворителях (*o*-ксилоле и *o*-дихлорбензоле) имеют близкие значения во всем изученном диапазоне температур, в то время как в неароматических растворителях (энантовой кислоте и *n*-деканол-1) растворимость $C_{60}Br_6$ значительно выше, чем растворимость C_{60} .

8. Растворимость $C_{60}Br_{24}$ и $C_{60}Br_8$ в ароматических растворителях всегда заметно ниже, чем растворимость самого C_{60} , в то время как их растворимость в неароматических растворителях (энан-

товой кислоте и *n*-деканол-1) всегда заметно выше, чем растворимость C_{60} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruoff R.S., Malhorta R., Huestis D.L. et al. // Nature. 1993. V. 362. P. 140.
2. Beck M.T., Mandi G. // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. № 2. P. 291.
3. Bezmel'nitsyn V.N., Eletsii A.V., Okun' M.V. // Uspekhi Physicheskikh Nauk. 1998. V. 168. № 11. P. 1195.
4. Doome R.J., Dermaut S., Fonseca A. et al. // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. № 7. P. 1593.
5. Zhou X., Liu J., Jin Z. et al. // Ibid. 1997. V. 5. № 1. P. 285.
6. Kolker A.M., Islamova N.I., Avramenko N.V. et al. // J. Mol. Liq. 2007. V. 95. P. 131.
7. Kolker A.M., Islamova N.I., Avramenko N.V. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. № 10. P. 1622.
8. Letcher T.M., Domanska U., Goldon A. et al. // S.-Afr. J. Chem. 1997. V. 50. P. 51.
9. Arapov O.V., Akselrod B.M., Pronkin A. et al. // Rus. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. № 1. P. 35.

10. *Semenov K.N., Pyartman A.K., Arapov O.V. et al.* // Ibid. 2007. V. 80. № 1. P. 39.
11. *Semenov K.N., Charykov N.A., Pyartman A.K. et al.* // Ibid. 2007. V. 80. № 3. P. 456.
12. *Semenov K.N., Charykov N.A., Pyartman A.K. et al.* // Ibid. 2007. V. 80. № 4. P. 557.
13. *Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Пяртман А.К. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 843.
14. *Семенов К.Н., Арапов О.В., Чарыков Н.А. и др.* // Там же. 2008. Т. 82. № 6. С. 1183.
15. *Семенов К.Н., Арапов О.В., Чарыков Н.А. и др.* // Там же. 2008. Т. 82. № 5. С. 870.
16. *Braun T., Mark L., Ohmacht R.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2007. V. 15. P. 311.
17. *Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. и др.* Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 687 с.
18. *Gerasimov V.I., Kalinin G.V., Kikonov Yu.A. et al.* // Rus. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. № 11. P. 1888.
19. *Troshin P.A., Kolesnikov D., Burtsev A.V. et al.* // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2003. V. 11. P. 47.
20. *Djordjevic A., Vojinovic-Miloradov M., Petranovic N. et al.* // Fullerene Science and Technology. 1998. V. 6. P. 689.
21. *Birkett P.R., Hitchcock P.B., Kroto H.W. et al.* // Nature. 1992. V. 357. P. 479.
22. *Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1483.
23. *Doome R.J., Dermaut S., Fonseca A et al.* // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. P. 1593.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723

ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ДИОКСИДА ОЛОВА В СУХОМ ВОЗДУХЕ – РЕЗУЛЬТАТ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ХЕМОСОРБЦИИ КИСЛОРОДА

© 2009 г. В. В. Малышев

Российский научный центр “Курчатовский институт”, Институт молекулярной физики, Москва

E-mail: malyshv@imp.kiae.ru

Поступила в редакцию 22.07.2008 г.

Проведены температурные исследования проводимости полупроводникового диоксида олова (SnO_2) в чистом азоте и сухом воздухе в диапазоне температур от ~ 20 до 650°C . Показано, что проводимость является результатом химических превращений молекул кислорода на каталитически активных поверхностях оксидов и однозначно отображает процесс формирования хемосорбированных ионов O^- и O^{2-} . По экспериментальным данным построены графики хемосорбции ионов кислорода O^- и O^{2-} в зависимости от температуры. Установлено, что максимум формирования иона O^- расположен при $\sim 200^\circ\text{C}$, а процесс формирования иона O^{2-} при 650°C еще не достигает своего максимума и выходит за указанный предел. Произведена оценка количества электронов, захваченных хемосорбированными ионами кислорода, а также их концентрации на всех стадиях формирования.

Хорошо известно [1], что полупроводниковые оксиды металлов (ПОМ) являются катализаторами химических реакций. Существует корреляция между их проводимостью и каталитическим действием, а также газочувствительными свойствами. По чувствительности к различным газам наиболее исследованным оксидом является диоксид олова (SnO_2), что послужило основанием для широкого использования его в чистом виде и с различными каталитическими добавками при изготовлении чувствительных слоев для газовых сенсоров. Однако, механизм взаимодействия газов с поверхностью SnO_2 , являющегося следствием каталитических и хемосорбционных процессов на поверхности, с нашей точки зрения, изучен недостаточно. В значительной степени этому препятствует отсутствие четкого представления о хемосорбции молекул кислорода и воды на поверхности оксидов, находящихся в контакте с окружающей воздушной средой.

Указанные вещества благодаря своему постоянному присутствию в реальной воздушной среде адсорбируются и формируют на поверхности ПОМ кислородно-гидроксильный слой (КГС), состоящий из хемосорбированных ионов кислорода и гидроксильных групп. Этот слой активно участвует во всех актах химических превращений и химических реакций газовых примесей в воздухе, макроскопическим проявлением чего является изменение проводимости и чувствительность (отклик) ПОМ к различным газам. Процесс хемосорбции кислорода изучен недостаточно, и данные разных авторов противоречивы.

В настоящей работе мы коснемся проблемы формирования только “кислородной” составляющей КГС на поверхности SnO_2 . Результаты экспериментальных исследований чувствительности SnO_2 к парам воды и процессы формирования гидроксильной составляющей КГС изложены в [2]. Проведены температурные исследования проводимости в чистом азоте и сухом воздухе в диапазоне температур от ~ 20 до 650°C . По экспериментальным данным построены графики хемосорбции ионов кислорода O^- и O^{2-} в зависимости от температуры и произведена оценка их концентрации на всех стадиях формирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание экспериментальной аппаратуры и методики проведения исследований проводимости сенсоров на основе ПОМ представлены в работе [3]. Там же описаны технологические аспекты получения образцов ПОМ. Средний размер частиц (кристаллитов) спеченного порошка SnO_2 составлял ~ 100 нм, а размер слоя ЧИПа (между контактами из платинопроводящей пасты) $0.1 \times 0.04 \times 0.003$ см.

Получить объективную картину о температурных границах формирования хемосорбированных ионов кислорода, также как и гидроксильных групп, однако, не представляется возможным без данных о проводимости собственного полупроводника. Наиболее обстоятельные исследования чистого SnO_2 в атмосфере азота выполнены в работе [4], которая до сих пор является единственной в

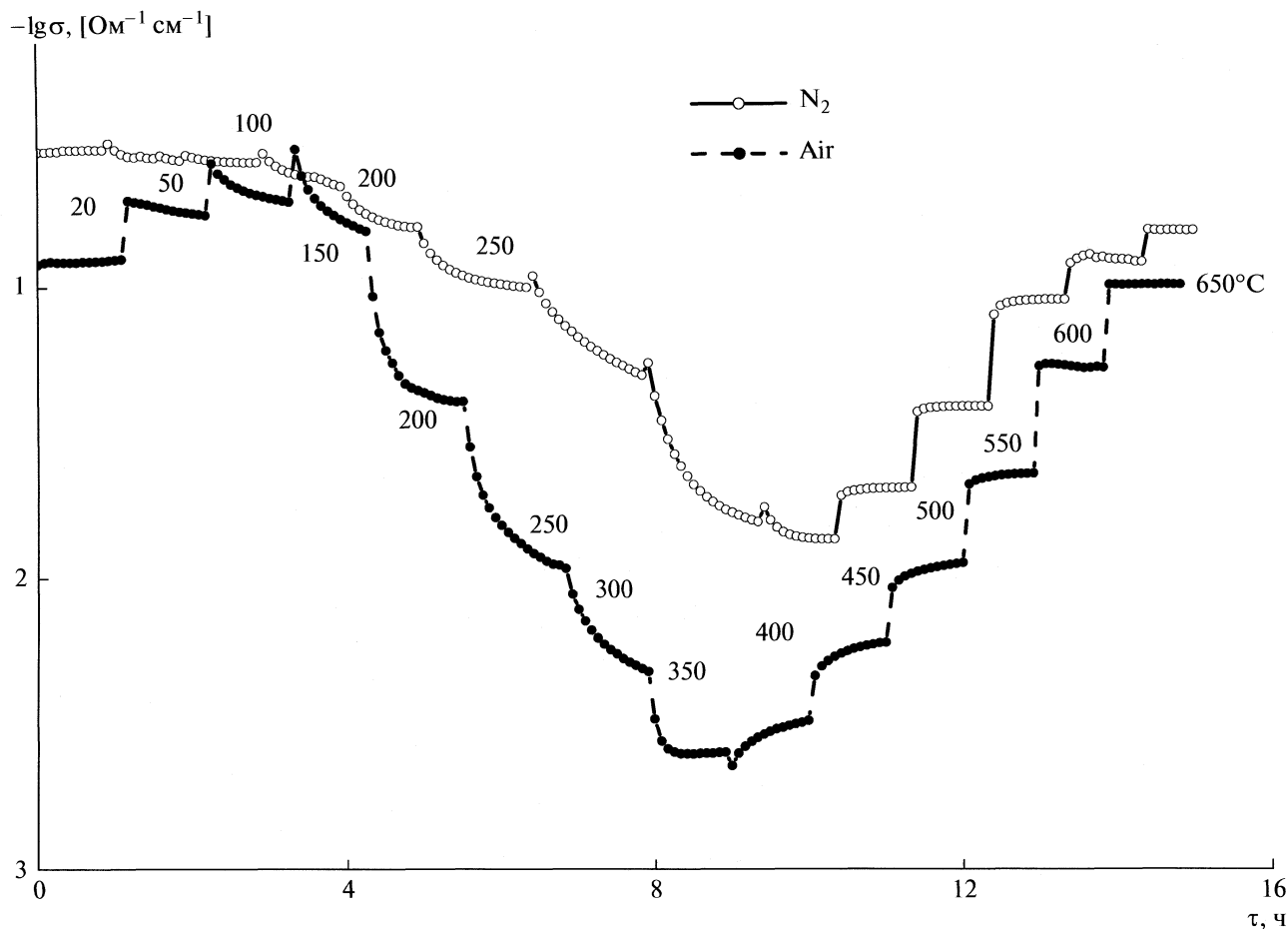


Рис. 1. Диаграммы проводимости чистого SnO_2 в азоте и сухом воздухе.

этой области исследований. Из данных [4] следует, что при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ проводимость SnO_2 может изменяться от 0.25 до 40 $(\Omega\text{ см})^{-1}$ в зависимости от плотности свободных зарядов (электронов) от 10^{16} до $2.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Такие же значения для проводимости кристаллической SnO_2 приводятся в [5]. Ф.Ф. Волькенштейн [6] приводит для проводимости SnO_2 при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ величину 0.1 $(\Omega\text{ см})^{-1}$.

В работе [4] показано, что вплоть до 400°C проводимость SnO_2 при плотности электронов $2.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ не увеличивается с температурой (как, например, для BaO , Ti_2O_3 , Fe_2O_3 [7]), а, напротив, уменьшается, причем, достаточно сильно. Данная закономерность наблюдается и для подвижности электронов (μ_e) в полупроводнике. Такое поведение проводимости SnO_2 можно объяснить лишь тем, что авторы просто не дошли до более высоких температур, когда, как показали наши исследования, наблюдается рост проводимости. При плотности электронов $\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, к которым должны быть отнесены наши образцы, исходя из значений проводимости, исследования выполнены только до температур $\sim 20^\circ\text{C}$. Это об-

стоятельство требует, таким образом, проведения собственных измерений проводимости исследуемых образцов SnO_2 в инертной газовой среде, в качестве которой мы выбрали, также как и в работе [4], чистый азот марки “ос. ч”.

Для исследования проводимости необходимо было удалить с поверхности SnO_2 ионы кислорода, молекулы воды и гидроксильные группы, которые являются неизбежной принадлежностью ПОМ при длительном нахождении их в реальном воздухе. С этой целью образцы подвергались специальной температурной тренировке. В потоке азота с расходом $1 \text{ см}^3/\text{с}$ они неоднократно нагревались до 100°C с промежуточным охлаждением до температуры $\sim 20^\circ\text{C}$ при постоянном измерении проводимости. Общая продолжительность тренировки в среде азота составила более 15 суток. За критерий очистки поверхности выбрана стабилизация проводимости при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$.

Аналогичная тренировка образцов, но в среде сухого воздуха применялась перед исследованиями процесса формирования “кислородной” составляющей КГС. За критерий очистки поверх-

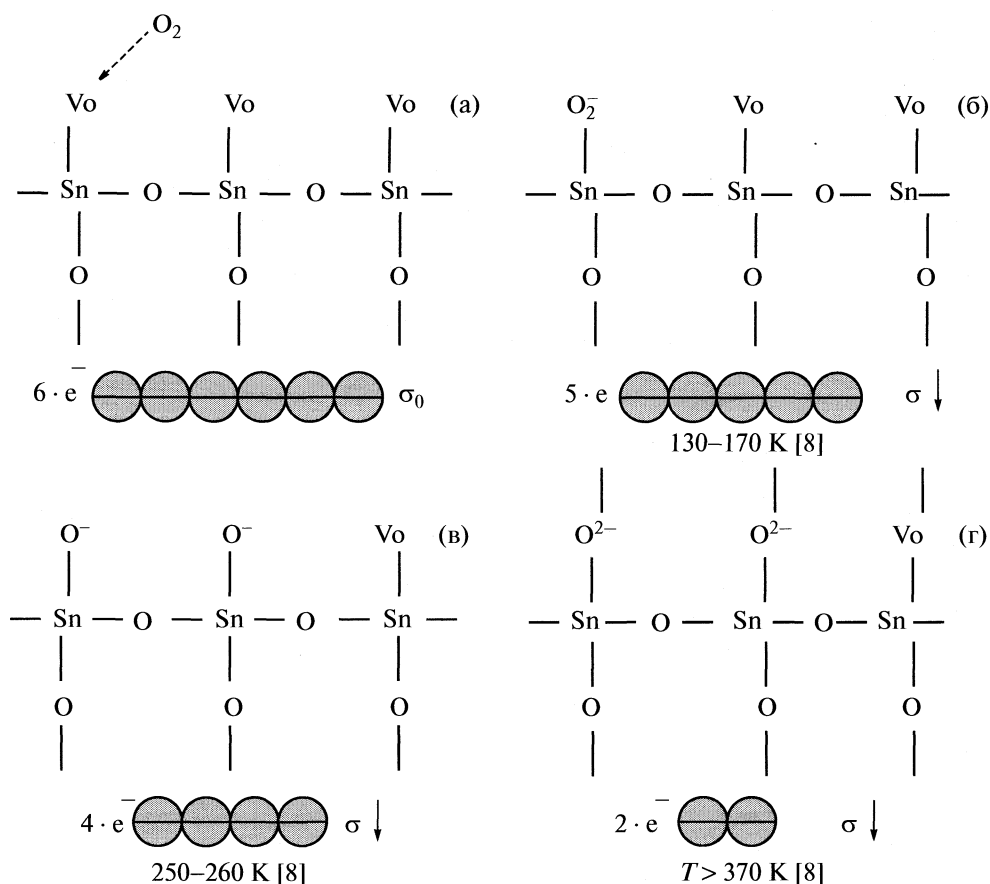


Рис. 2. Момент приближения молекулы кислорода к поверхности SnO_2 (а) и схема формирования хемосорбированных ионов кислорода O_2^- (б), O^- (в) и O^{2-} (г) на обрывах периодической решетки SnO_2 (вакансиях кислорода) и тенденции в изменении количества электронов в зоне проводимости ПОМ и его проводимости σ .

ности от молекул воды и гидроксильных групп выбрана стабилизация проводимости при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Общая продолжительность тренировки с продуванием образцов сухим воздухом составила более 15 суток. Здесь следует отметить, что температура 100°C выбрана не случайно.

Предварительные опыты показали, что даже после однократного нагрева до температур 400°C и выше, проводимость образцов значительно снижалась после их охлаждения до температуры $\sim 20^\circ\text{C}$ по сравнению с исходными значениями. При этом отчетливо наблюдалась закономерность возрастания кратности изменения или своеобразного гистерезиса проводимости с повышением температуры нагрева. Так, если при нагреве до 100 и 200°C проводимость уменьшалась в 2–3 раза, при нагреве до 400°C — уже в $(1-2) \times 10^3$ раз, а при нагреве до 700°C — 5×10^3 — в 3×10^4 раз. При охлаждении до температуры $\sim 20^\circ\text{C}$ после нагрева до температуры 750°C наблюдались необратимые изменения в тенденции зависимости проводимости от температуры, а снижение проводимости достигало более чем в 10^5 раз. Поэтому

все измерения в дальнейшем были ограничены температурой 650°C .

Измерения проводимости в среде азота и сухого воздуха проводились при последовательном нагреве образцов от температуры $\sim 20^\circ\text{C}$ до температур 650°C с интервалом 50°C . Продолжительность нахождения образцов при каждой температуре составляла от 50 до 70 мин. Диаграммы удельной проводимости SnO_2 $\sigma(t, T)$ в азоте марки “ос. ч.” и сухом воздухе изображены на рис. 1. Удельная проводимость σ в $(\text{Ом см})^{-1}$ рассчитывалась по измеренным величинам сопротивления образцов с учетом приведенных выше геометрических размеров слоя ЧИПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хемосорбция молекул кислорода

При адсорбции молекул кислорода на поверхности оксида происходит ионизация молекул или атомов кислорода на дефектах кристаллической решетки оксида, в роли которых чаще всего выступают кислородные вакансии. Согласно теории

Ф.Ф. Волькенштейна [1] при этом образуются “слабые” или “прочные” акцепторные связи хемосорбированных частиц с атомами решетки оксида. В первом случае ион кислорода оказывается привязанным к “кислородной дырке”, образованной ионом кислорода решетки с валентностью, меньшей стехиометрического значения. Во втором случае ион кислорода оказывается привязанным к атому металла решетки. Возникновение хемосорбированного иона кислорода приводит к появлению акцепторного уровня в запрещенной зоне полупроводника и переходу на него электронов из зоны проводимости, т.е. к появлению обедненного слоя. Происходит изгиб энергетических уровней валентной зоны и зоны проводимости полупроводников вверх и, как следствие, отрицательное зарядение поверхности. Уровень Ферми под влиянием отмеченных процессов смещается в направлении зоны проводимости. В результате оттока электронов из зоны проводимости ПОМ его проводимость уменьшается.

На рис. 2 изображена схема последовательного формирования хемосорбированных ионов кислорода O_2^- (б), O^- (в) и O^{2-} (г) на вакансиях кислорода V_O , возникших на обрывах периодичности кристаллической решетки SnO_2 у поверхностных ионов Sn^{4+} . В основу построения схемы положены реакции из монографии [8]. На первой схеме (рис. 2а) показана чистая элементарная ячейка кристаллической решетки SnO_2 , к поверхности которой приближается молекула кислорода. Проводимость ПОМ в этом состоянии σ_0 , а в зоне его проводимости условно показано шесть свободных электронов в виде кружков со знаком “-”. На схеме отмечены тенденции в изменении количества электронов в зоне проводимости ПОМ и в изменении его проводимости по мере повышения температуры ПОМ и образования новых форм хемосорбированного кислорода. Всего за полный процесс формирования иона O^{2-} на каждую молекулу кислорода зона проводимости ПОМ обедняется на четыре электрона. Таким образом, одна хемосорбированная молекула кислорода при $T > 370$ К (100°C) на поверхности ПОМ оккупирует два иона Sn^{4+} . Ионы O^{2-} обладают высокой реакционной способностью и несомненно относятся к категории ионов с сильной акцепторной связью.

Проводимость электронного полупроводника может быть выражена следующим образом [7]:

$$\sigma = \mu_e n_e, \quad (1)$$

где σ — проводимость в $(\text{Ом см})^{-1}$, μ_e — подвижность электронов в $\text{см}^2/(\text{В с})$, e — заряд электрона равный 1.6×10^{19} А с и n_e — число электронов в зоне проводимости ПОМ.

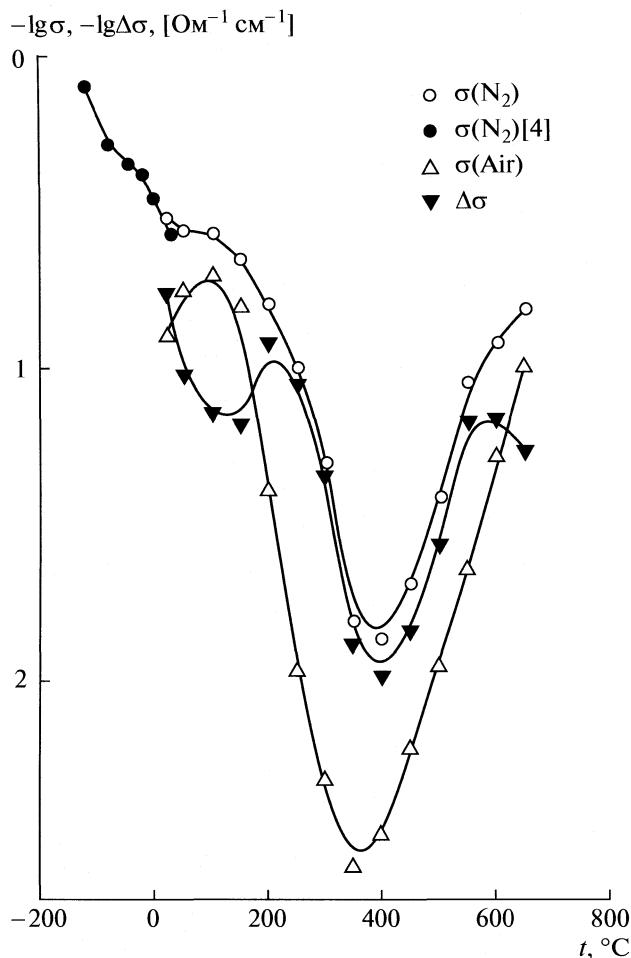


Рис. 3. Проводимость чистого SnO_2 в азоте и сухом воздухе.

Если обозначить за n_{eN_2} количество электронов собственного полупроводника в атмосфере азота и за n_{eAir} — количество электронов в сухом воздухе, то убыль электронов в сухом воздухе за счет образования хемосорбированных ионов кислорода Δn_O составит

$$\Delta n_O = n_{eN_2} - n_{eAir}. \quad (2)$$

Умножая обе части уравнения (2) на $\mu_e e$, получаем выражение для изменения проводимости ПОМ в сухом воздухе по отношению к собственному полупроводнику

$$\Delta \sigma_O = \sigma_{N_2} - \sigma_{Air}. \quad (3)$$

На рис. 3 изображены зависимости проводимости чистого SnO_2 в азоте и сухом воздухе, а также вычисленное по формуле (3) изменение проводимости, вызванное хемосорбцией молекул кислорода. Там же показан отрезок зависимости проводимости для чистого SnO_2 в азоте, заимствованный из [4], при концентрации электронов

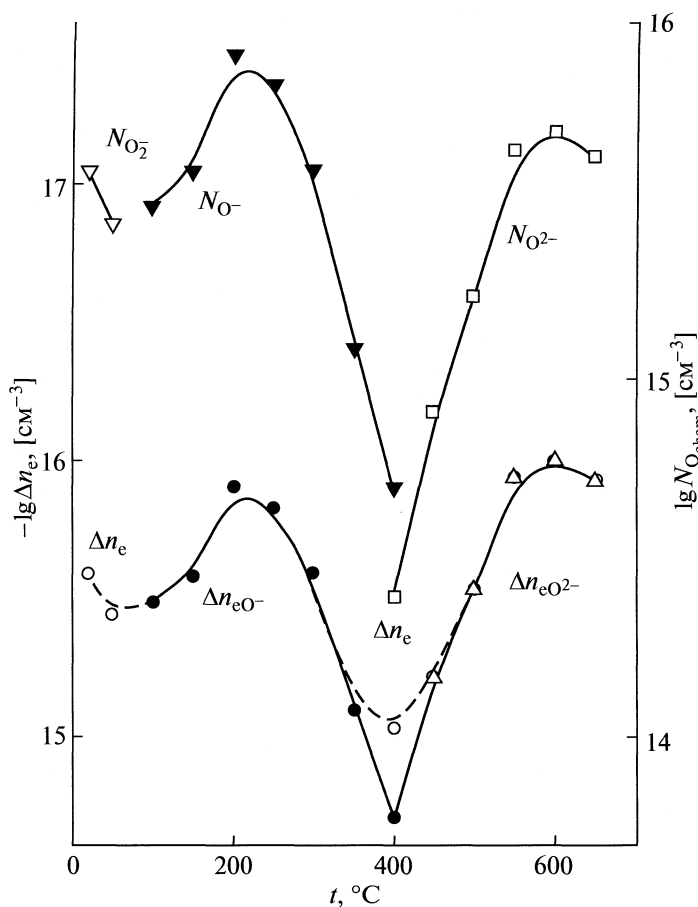


Рис. 4. Изменение проводимости чистого SnO_2 , вызванное хемосорбцией молекул кислорода, и количество ионов O^- и O^{2-} в зависимости от температуры.

$\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Из зависимости $\sigma_{\text{N}_2}(T)$ видно, что наблюдается хорошее совпадение наших данных с данными [4].

Таким образом из рис. 3 следует, что хемосорбированные ионы кислорода в области температур $250\text{--}550^\circ\text{C}$ захватывают практически все свободные электроны из зоны проводимости собственного полупроводника. Наблюдаемые два максимума на указанной зависимости при ≈ 200 и 600°C должны принадлежать, исходя из литературных данных, двум разным формам хемосорбированного кислорода, O^- и O^{2-} соответственно. При температуре 400°C в минимуме кривой $\Delta\sigma_{\text{O}}(T)$ проводимость определяется обоими формами хемосорбированного кислорода при тенденции снижения концентрации ионов O^- и возрастания концентрации ионов O^{2-} . Начальный спадающий отрезок кривой, вероятнее всего, связан с молекулярной формой хемосорбированного кислорода O_2^- . Несмотря на отток электронов из зоны проводимости ПОМ на ионы кислорода O^{2-} и, казалось бы, ожидаемое при этом общее пони-

жение проводимости ПОМ при температурах выше $400\text{--}450^\circ\text{C}$, проводимость его, тем не менее, возрастает. Это еще раз свидетельствует об определяющей роли в проводимости ПОМ в сухом воздухе собственных электронов полупроводника.

Данные по изменению проводимости в сухом воздухе (рис. 3) позволяют, используя уравнение (2), оценить количество электронов Δn_{O} (см^{-3}), захваченных хемосорбированными ионами кислорода, и количество этих ионов N_{O} (см^{-3}) на поверхности:

$$\Delta n_{\text{O}} = \Delta\sigma_{\text{O}} / (1.6\mu_{\text{e}} \times 10^{-19}), \quad (4)$$

$$N_{\text{O}} = \Delta n_{\text{O}} / k, \quad (5)$$

где k — заряд иона кислорода. Данные по подвижности электронов μ_{e} , уменьшающейся с ростом температуры, приведены в [4], однако, только до комнатных температур $\sim 20^\circ\text{C}$. Поэтому для оценки величин подвижности в области исследованных нами температур мы вынуждены были прибегнуть к экстраполяции зависимости $\mu_{\text{e}}(T)$ работы [4], используя при этом закономерности зависимости $\mu_{\text{e}}(T)$ для SnO_2 с большей плотностью электронов.

Температурные области существования ионов кислорода O_2^- , O^- и O^{2-} на поверхности SnO_2

Факт присутствия	Область существования	Полное удаление	Пик интенсивности	Метод определения	Источник
O_2^-					
–	–(100–140)°C (ZnO)	–	–	–	[8]
+	–	–	–	–	[9, 10, 11]
–	20–250°C	–	170°C	–	[12]
–	–	150°C	–	–	[13]
–	–	–	150°C	–	[14]
450°C	–	–	–	–	[15]
O^-					
–	–(20–10)°C (ZnO)	–	–	–	[8]
+	–	–	–	–	[11]
–	–	500°C	–	–	[13]
–	–	–	300°C	–	[14]
160°C	–	–	–	ЭПР	[16]
–	–100°C + 500°C (экстраполяция)	–	≈200°C	Метод проводимости	Наши данные
O^{2-}					
–	$T > 100^\circ\text{C}$ (ZnO)	–	–	–	[8]
–	–	–	600°C	–	[14]
–	$T > 200^\circ\text{C}$ (экстраполяция)	–	≈600°C	Метод проводимости	Наши данные

Результаты вычислений убыли свободных электронов Δn_0 из зоны проводимости и концентрации ионов кислорода N_0 на поверхности SnO_2 представлены на рис. 4 в зависимости от температуры. Графики на рис. 4 наглядно подтверждают все предположения и утверждения, изложенные выше.

Полученные нами результаты по хемосорбции молекул кислорода могут быть сравнимы с литературными данными только в отношении факта и области существования ионов и положения пиков интенсивности формирования для чистой SnO_2 . Все известные нам данные по указанным параметрам вместе с результатами настоящих исследований представлены в таблице. Из таблицы видно, насколько велико противоречие разных авторов по температурным границам существования форм хемосорбированных ионов кислорода. Достаточно хорошее согласие наших данных по хемосорбции молекул кислорода с литературными позволяет судить о достоверности наших результатов. Впервые экспериментально получена зависимость по распределению хемосорбированных ионов кислорода от температуры. Показано, что проводимость оксидов в сухом воздухе является результатом химических превращений молекул

кислорода на каталитически активных поверхностях, и однозначно отображает процесс формирования хемосорбированных ионов O^- и O^{2-} .

Автор выражает благодарность и признательность А.В. Пислякову за изготовление образцов ПОМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987.
2. Malyshev V.V. // Rus. J. Phys. Chem. A. Suppl. 2008. V. 82. In press.
3. Malyshev V.V., Pislyakov A.V. // Sens. Actuators B. 2007. V. 123. P. 71.
4. Fonstad C.G. and Rediker R.H. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 7. P. 2911.
5. Yoshinaka M., Hirota K., Ito M. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1999. V. 82. Is. 1. P. 216.
6. Волькенштейн Ф.Ф. Электропроводность полупроводников. М.–Л.: ОГИЗ – ГОСТЕХИЗДАТ, 1947.
7. Полупроводники / Под ред. Н.Б. Хеннея. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
8. Киселёв В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970.

9. *Gopel W., Reinhardt G.* New Metal Oxide Sensors: Materials and Properties // *Sensors Update.* / Ed. by H. Baltes, W. Gopel, J. Hesse. 1996. V. 2.
10. *Sensors. A Comprehensive Survey* / Ed. by W. Gope, J. Hesse, J.N. Zemel. Vol. 2. Chemical and Biochemical Sensors. Part I / Ed. by W. Gopel, T.A. Jones, M. Kleitz et al. N.Y.: Basel: Cambridge: Weinheim, 1991.
11. *Киселёв В.Ф., Крылов О.В.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979.
12. *Gopel W., Reinhardt G.* New Metal Oxide Sensors: New Devices through Tailoring Interfaces on the Atomic Scale // *Sensors Update.* / Ed. by H. Baltes, W. Gopel, J. Hesse. 1996. V. 1.
13. *Yamazoe N., Fuchigami J., Nishikawa M., Selyama T.* // *Surface Sci.* 1979. V. 86. P. 334.
14. *Ruhland B., Becker T., Muller G.* // *Sens. Actuators B.* 1998. V. 50. P. 85.
15. *Xiangfeng C., Xingqin L., Guargyao M.* // *Ibid.* 1999. V. 55. P. 19.
16. *Chang S.C.* // *J. Vac. Science Technol.* 1980. V. 17. P. 366.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ХЕМОСОРБЦИЯ O_2 , H_2 И ПАРА H_2O НА Cr_2O_3 : МОЛЬНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, СКОРОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ХЕМОСОРБЦИИ

© 2009 г. В. Е. Островский*, Е. А. Кадышевич**, Б. В. Гостев*, А. Л. Лапидус***

*ГНЦ РФ ФГУП “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: vostrov@cc.nifhi.ac.ru

**Российская академия наук, Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова, Москва

E-mail: kadyshevich@mail.ru

***Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: albert@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 04.08.2008 г.

Исследованы молярные теплоты и скорости хемосорбции и сорбции H_2 , O_2 , H_2O и CO_2 на пористом Cr_2O_3 в интервале 293–673 К при различной степени наполненности образцов адсорбатами. Используются оригинальные адсорбционные и калориметрические методики, позволяющие выполнять измерения хемосорбции какого-либо одного адсорбата в присутствии контролируемых количеств других адсорбатов в образце. Установлено, что H_2 не только хемосорбируется, но также сорбируется в объеме образцов; Cr_2O_3 после сорбции H_2 способен сорбировать дополнительные количества O_2 по отношению к количеству кислорода, содержащегося в полностью окисленных стандартных образцах вплоть до стехиометрии $\Delta[O]/\Delta[H] = 1$. Установлено, что поверхностные центры Cr_2O_3 однородны по адсорбционной способности. Обсуждены механизмы хемосорбции и сорбции.

Оксид (сесквиоксид) хрома широко используют как однокомпонентный катализатор и как компонент Cr_2O_3/Al_2O_3 или более сложных катализаторов, ускоряющих окислительно-восстановительные реакции, такие как синтез метанола и шифт-реакция (см., например, [1]), дегидрирование пропана [2, 3] и этана [4] в присутствии CO_2 , окислительное дегидрирование изобутана [5] и др.

Газовая смесь, в которой протекают эти реакции, обычно содержит H_2 и воду. Чтобы понять механизмы каталитических реакций, протекающих на Cr_2O_3 , и правильно описать их скорость, необходимо выяснить механизм хемосорбции H_2 и воды. В процессах стационарного гидрирования или дегидрирования на оксидных катализаторах, в том числе на Cr_2O_3 , содержание кислорода в поверхностном слое оксида может зависеть от условий протекания реакции, а хемосорбция H_2 и H_2O может, в свою очередь, зависеть от содержания в катализаторе кислорода. Чтобы лучше понять механизм хемосорбции H_2 , полезно изучить механизм хемосорбции O_2 и воды. В данной работе приведены результаты изучения хемосорбции и теплот хемосорбции O_2 и паров H_2O , которые обсуждены совместно с недавно опубликованными нами данными о хемосорбции H_2 [6] и CO_2 [7] на Cr_2O_3 . Измерения теплот хемосорбции CO_2 и H_2 при различных содержаниях в катализаторе водорода и кислорода показали, что поверхность Cr_2O_3 однородна по хемосорбционной способности. Весь комплекс обсуждаемых ре-

зультатов может быть отнесен к реакции окисления H_2 , которую можно рассматривать как модельную реакцию гидрирования.

На оксиде хрома теплоты хемосорбции O_2 изучали около 70 лет назад [8, 9] при комнатной температуре с помощью доступных в то время экспериментальных методик. Авторы отмечали, что условия предварительной обработки образцов сильно влияют на начальную теплоту хемосорбции O_2 . С тех пор методики были значительно улучшены.

Задача измерения теплот хемосорбции в чистом виде, т.е. теплот, свободных от вклада побочных процессов, сложна, когда она относится к измерениям теплот хемосорбции газов на металлах и еще более сложна, когда она относится к измерениям теплот хемосорбции на оксидах или других твердых телах, в состав которых входят два и более химических элементов. Имеющиеся в литературе результаты измерений молярных теплот хемосорбции не всегда правильно характеризуют изучаемый процесс хемосорбции. Как показано в работах одного из авторов, ошибочные результаты зачастую являются источником дальнейших необоснованных утверждений (см. [10, 11]).

Трудности, возникающие при измерениях молярных теплот хемосорбции газов и паров, обусловлены тем, что необходимо исключить или учесть многочисленные побочные процессы, такие как взаимодействие адсорбата с предварительно адсорбированными веществами и образо-

вание поверхностных или газовых продуктов, взаимодействие хемосорбированных паров смазки с адсорбатом, диффузия адсорбата внутрь твердого тела, взаимодействие адсорбата с примесями или с твердыми компонентами, диффундирующими из объема к поверхности, адсорбция адсорбата на стенках адсорбционной установки, на металлических кранах и весах, спекание образцов во время экспериментов и др. В процессе хемосорбции каждый из этих процессов может влиять на значения тепловых эффектов как таковых, на количество хемосорбированного или десорбированного газа и (или) на распределение адсорбата между поверхностью и объемом твердого тела.

Кроме того, следует выполнить специальные требования к калориметрическим системам, предназначенным для измерения малых тепловых эффектов реакций, протекающих в системах газ–твердое тело при низких давлениях. Необходимо обеспечить идентичность калибровочных, рабочих и сравнительных калориметрических ампул, независимость калориметрической чувствительности от давления адсорбата в области низких давлений, идентичность рабочей и сравнительной калориметрических ячеек, симметричность подачи газа в рабочую и сравнительную ампулу и выполнить некоторые другие специфические калориметрические требования. Хотя методический уровень измерений теплот хемосорбции в среднем улучшается со временем, использование даже современных данных, полученных как в обычных вакуумных, так и в ультравакуумных установках, требует пристального внимания к использованным методикам. Мы останавливаемся на методических проблемах, так как статья адресована широкому кругу физико-химиков, не всегда достаточно хорошо знакомых со специальными проблемами изучения хемосорбции и теплот хемосорбции.

Наши работы по изучению хемосорбции и теплот хемосорбции на различных каталитических системах нацелены на прояснение механизма каталитических процессов и имеют важные методические особенности [11, 12]. Одна из особенностей состоит в следующем. Мы учитываем, что катализаторы, работающие в стационарных каталитических процессах, обычно содержат более чем одно хемосорбированное вещество, причем такие параметры хемосорбции как молярная теплота и скорость хемосорбции каждого из этих веществ могут зависеть от количества другого хемосорбированного вещества. На окисдных катализаторах степень окисленности поверхностного слоя, которая зависит от условий протекания каталитической реакции, может влиять на параметры хемосорбции веществ, участвующих в реакции. Чтобы в опытах по хемосорбции на оксидах выяснить характер такого влияния, мы создаем искусственно состояния катализаторов с различ-

ной контролируемой степенью окисления и исследуем хемосорбцию на таких системах.

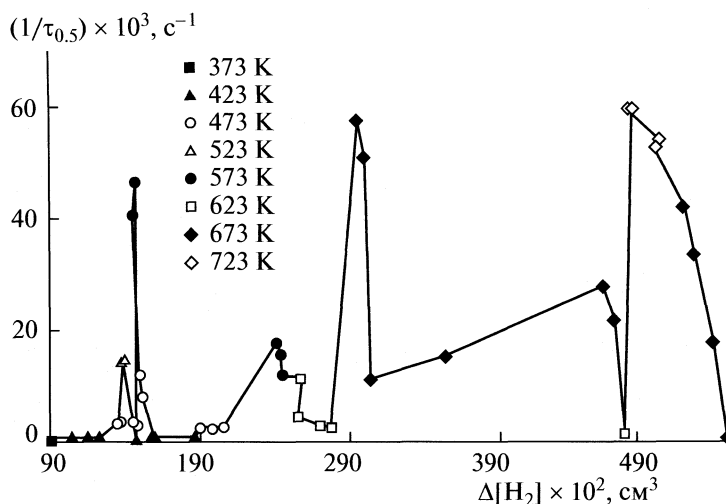
Использованный нами набор методик позволяет воспроизвести и изучить в одной работе множество ситуаций с различным известным содержанием в катализаторе реагентов, участвующих в каком-либо каталитическом процессе. Мы рассматриваем закономерности хемосорбции на оксиде хрома компонентов реакционной смеси, участвующих в реакции гидрирования кислорода. Большинство полученных выводов можно распространить и на другие реакции каталитического гидрирования, протекающие в присутствии Cr_2O_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экспериментов на Cr_2O_3 описана в [6, 7]. Отметим лишь некоторые черты методики. Перед опытами проводили термовакuumную обработку (10 ч при 773 К + 8 ч при 860 К) и полное окисление образцов кислородом (4 гПа, 8 ч, 620 К) с целью доведения их до воспроизводимого стандартного состояния, при котором они не содержат биографической воды и CO_2 и полностью окислены. Затем без контакта с атмосферой переносили ампулу с образцом в калориметр, соединяли ее с вакуумной установкой [6] и проводили при низких давлениях серийные и единичные адсорбционные и десорбционные порционные опыты с разными перемежающимися адсорбатами при разных температурах по заданной программе. В ходе опытов контролировали количественно все адсорбированные и десорбированные вещества, тепловые эффекты и скорости процессов, по термокинетическим кривым контролировали постадсорбционные процессы в твердом теле, которые происходили без изменения состава газовой фазы. Такая постановка экспериментов позволяла измерять параметры хемосорбции каждого из адсорбатов при разных контролируемых концентрациях других адсорбатов в образце.

В каждом опыте состояние адсорбента характеризуем отрицательным или положительным содержанием избыточного (по отношению к стандартному состоянию) кислорода ($\Delta[\text{O}_2]$) и положительными (или нулевыми) содержаниями избыточного водорода ($\Delta[\text{H}_2]$) и углерода ($\Delta[\text{C}]$). Значения $\Delta[\text{O}_2]$, $\Delta[\text{H}_2]$ и $\Delta[\text{C}]$ выражаем в см^3 газа и относим к 1 м^2 или к общей навеске образца (количества адсорбированного и десорбированного газа всегда приводим к нормальным температуре и давлению).

При расчете теплот хемосорбции O_2 в опытах, в которых десорбировалась вода, вносим поправки на теплоту ее десорбции. Для этого используем измеренные значения молярной теплоты десорбции (и адсорбции) воды. Исследовали образцы 1 (1.06 г, 7.57 м^2) (для некалориметрических опы-

Рис. 1. Относительные скорости хемосорбции H_2 , образец 1, серия 2.

тов) и 2 и 3 (по 0.89 г, 6.3 м²) (для калориметрических опытов). Средний размер кристаллитов ~350 нм.

Скорости хемосорбции измеряли по снижению давления адсорбата во времени в объеме установки, в котором находилась ампула с образцом. Использовали ламповые термопарные манометры (по теплопроводности), которые калибровали по соответствующим газам. Скорости хемосорбции сравнивали по обратному времени снижения давления вдвое от 0.02 до 0.01 гПа в откалиброванном объеме установки, подключенном к адсорбенту.

Для калориметрических измерений использовали оригинальный изопериболический дифференциальный двойной микрокалориметр с мостом Уитстона на основе Pt-термометров в качестве датчиков измерения теплового потока от изучаемого тепловыделяющего или теплопоглощающего объекта [13,14]. Калориметр предназначен для изучения процессов при постоянной температуре от комнатной до 523 К в твердофазных системах, в жидких системах и в системах газ—твердое тело и газ—жидкость. Калориметры ФОСКА [13, 14] дают базовую линию с флуктуациями не более чем 2×10^{-8} В (5×10^{-6} Вт) и способны измерять тепловые эффекты на шкале потенциометра с чувствительностью $\sim 1 \times 10^{-2}$ Дж/см² с точностью 1–1.5%.

Остановимся на возможных погрешностях при определении значений $\Delta[O_2]$, $\Delta[H_2]$ и $\Delta[C]$ в образцах. Случайные погрешности в каждом опыте обычно находятся в пределах 3% и не превышают 5–7%. Однако существуют и систематические погрешности, обусловленные, в основном, неточностью калибровки объемов установки и измерений давления адсорбатов. В сумме систематические погрешности не превышают

3%, однако они накапливаются от опыта к опыту при расчете значений $\Delta[O_2]$, $\Delta[H_2]$ и $\Delta[C]$. Поскольку на каждом образце, доведенном до стандартного состояния, выполняются без перекалибровки многие десятки опытов, к концу опытов на каждом образце абсолютная погрешность в определении значений $\Delta[O_2]$, $\Delta[H_2]$ и $\Delta[C]$ может достигать объема одной-двух порций адсорбата.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы в стандартном окисленном состоянии не способны хемосорбировать O_2 . Было обнаружено, что максимально возможная хемосорбция O_2 на Cr_2O_3 тем больше, чем больше с образца “снято” кислорода и чем больше он содержит водорода. Было также обнаружено, что хемосорбция H_2 может многократно превышать емкость монослоя. Это видно из рис. 1. Опыты проводили без измерения тепловых эффектов. Хемосорбцию начинали при 373 К, проводили до насыщения, а затем ступенчато повышали или понижали температуру. На каждой ступени проводили хемосорбцию до насыщения или почти до насыщения. Опыты закончили при 723 К. Было хемосорбировано $\sim 5.4 \text{ см}^3 H_2$ ($0.71 \text{ см}^3 H_2/\text{м}^2$) или один атом поглощенного H_2 на ~ 20 атомов Cr в образце.

На рис. 2 приведены результаты опытов по хемосорбции O_2 . Перед данной серией опытов была выполнена серия опытов по хемосорбции H_2 , в которой поглотилось $1.23 \text{ см}^3 H_2$. По мере хемосорбции O_2 количество водорода в образце уменьшалось в результате того, что небольшая часть хемосорбируемого O_2 превращалась в пары воды. К концу этой серии опытов, когда хемосорбция O_2 при 423, 473 и 573 К почти прекратилась, в образце было $\Delta[H_2] = 0.90 \text{ см}^3$ и $\Delta[O_2] = 0.80 \text{ см}^3$, т.е. от-

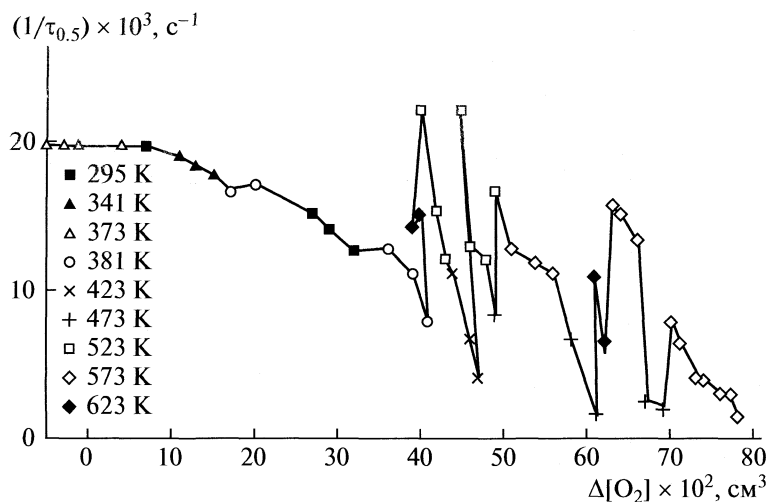


Рис. 2. Относительные скорости хемосорбции O_2 , образец 1, серия 1, $1.23 \text{ cm}^3 > \Delta[H_2] > 0.90 \text{ cm}^3$.

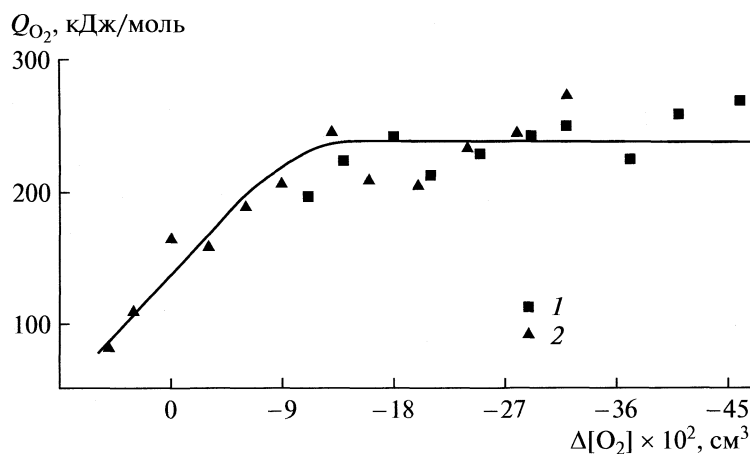


Рис. 3. Молярные теплоты хемосорбции O_2 ; образец 3: 1 – серия 1, $\Delta[H_2] = 0$, 293 K; 2 – серия 2, $0.59 \text{ cm}^3 > \Delta[H_2] > 0.50 \text{ cm}^3$, 473 K.

ношение $\Delta[O_2]/\Delta[H_2]$ близко к единице. Полученный результат свидетельствует об образовании гидроксидов. (Наблюдаемый при некоторых температурах рост скорости хемосорбции O_2 от опыта к опыту обусловлен тем, что образец между опытами прогревали при температуре опытов, гидроксиды диффундировали в объем и освобождали поверхность.)

Образец 3 имел перед серией 1 по хемосорбции кислорода $\Delta[O_2] = -0.50 \text{ cm}^3$ и $\Delta[H_2] = 0$ и перед серией 2 по хемосорбции кислорода $\Delta[O_2] = -0.34 \text{ cm}^3$ и $\Delta[H_2] = 0.59 \text{ cm}^3$. В серии 1, выполненной при 293 K, скорость хемосорбции O_2 снизилась до неизмеримо низкого уровня при значении $\Delta[O_2] = -0.090 \text{ cm}^3$, которое было несколько ниже, чем в стандартном состоянии ($\Delta[O_2] = 0$). Почти полное прекращение окисления образца до достижения стандартного состояния вполне есте-

ственно, так как для получения образцов в стандартном состоянии мы проводили окисление в течение 8 ч при давлении кислорода 4 гПа и при 613–623 K [7], а данную серию опытов по хемосорбции O_2 проводили при значительно более низкой температуре и при более низком давлении O_2 . Во время опытов серии 2, которую провели при 473 K, образец содержал водород, и потому часть хемосорбированного кислорода расходовалась на образование водяного пара. Как и в серии 1, опыты проводили до тех пор, пока скорость убыли давления O_2 снизилась до неизмеримо низких значений. При этом было достигнуто более высокое содержание кислорода в образце, чем в стандартном состоянии ($\Delta[O_2] = 0.060 \text{ cm}^3$) при содержании сорбированного водорода в образце $\Delta[H_2] = 0.50 \text{ cm}^3$.

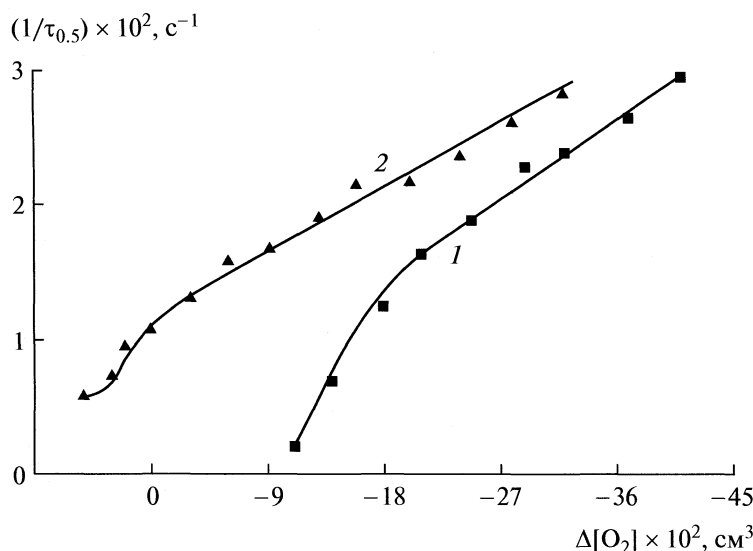


Рис. 4. Относительные скорости хемосорбции O₂, образец 3; 1, 2 – см. рис. 3.

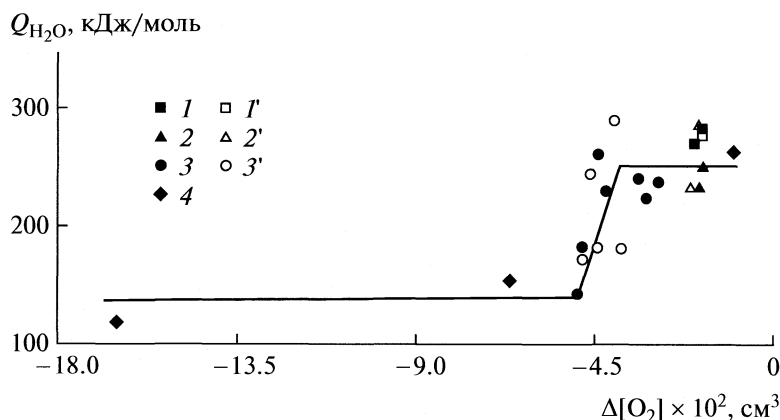


Рис. 5. Молярные теплоты хемосорбции (1–4) и десорбции (1'–3') H₂O на образце 2 (1, 2, 1', 2' – серия 1; 3, 3' – серия 2) при 448 K (1, 1') и 473 K (2, 2', 3, 3') и на образце 3 при 448 K (4).

Результаты измерения молярных теплот хемосорбции O₂ в двух сериях опытов на образце 3 приведены на рис. 3. Теплоты постоянны в широкой области изменения количества хемосорбированного O₂ и составляют 238 ± 20.6 кДж/моль; вблизи $\Delta[O_2] = 0$ теплоты снижаются. Аналогичные результаты получены и на образце 2.

На рис. 4 приведены результаты измерений скоростей хемосорбции O₂ в двух сериях опытов, выполненных на образце 3 при 293 (серия 1) и 473 K (серия 2). По мере увеличения степени насыщения образца кислородом скорость хемосорбции O₂ снижается вначале линейно, а вблизи насыщения снижение скорости ускоряется. Как показано в [6], даже в тех опытах, в которых количество поглощенного водорода невелико, водород в основном поглощается в объеме образца. Результаты, приведенные на рис. 2–4, свидетельствуют о том,

что образец, сорбировавший H₂, способен сорбировать избыточный кислород сверх того количества, которое отвечает полностью окисленному стандартному состоянию. По-видимому, скорость взаимодействия O₂ с сорбированным водородом после связывания кислородом того водорода, который находится на поверхности, лимитируется диффузионными процессами в твердом теле. В опытах, результаты которых приведены на рис. 2, достаточно быстро хемосорбировалось при 473 K лишь ~ 0.45 см³ O₂, а для заполнения всех кислородных дефектов и связывания кислородом всего сорбированного водорода необходим прогрев образца в O₂ при температуре не ниже, чем 573 K.

На рис. 5 приведены результаты измерения молярных теплот хемосорбции (и десорбции) паров воды (теплоты десорбции даны с противополо-

ложным знаком). Эти опыты проводили на образцах 2 и 3 при 448 и 473 К в следующих интервалах изменения концентраций водорода и кислорода в катализаторе: $0 < \Delta[H_2] < 0.75 \text{ см}^3$ и $-0.47 < \Delta[O_2] < 0.06 \text{ см}^3$. Опыты обычно выполняли между серийными опытами по хемосорбции H_2 или O_2 . Порции воды были невелики ($0.010\text{--}0.020 \text{ см}^3$ пара). В некоторых опытах почти вся адсорбированная в опыте вода могла быть десорбирована при той же температуре в охлажденную ловушку, если десорбцию проводили сразу после хемосорбции воды. Важно, что десорбция проходила медленно и с молярным тепловым эффектом, отличным от молярной теплоты хемосорбции, если десорбцию проводили через несколько часов или дней после хемосорбции. Это указывает на то, что хемосорбированная вода испытывала медленные превращения, которые, вероятно, приводили к образованию гидроксидов и диффузии их в объем твердого образца. Теплоту десорбции в данных опытах нельзя было измерить достаточно точно вследствие малой скорости ее выделения, и поэтому эти опыты мы не рассматриваем.

Измеренные значения теплоты хемосорбции воды являются непрерывной функцией от $\Delta[O_2]$, но не от $\Delta[H_2]$. На рис. 5 молярные теплоты хемосорбции воды отложены против соответствующих значений $\Delta[O_2]$. В таких координатах теплоты хемосорбции воды описываются двухуровневой кривой, состоящей из двух прямолинейных участков (отвечающих теплоте хемосорбции 251.3 кДж/моль ($\pm 12\%$) и $\sim 138 \text{ кДж/моль}$) и переходной области между ними. Кривая на рис. 5 означает, что хемосорбированная вода химически связана с кислородом оксида хрома и может находиться в оксиде хрома в двух формах, различающихся по прочности связи с твердой матрицей. Хемосорбция водорода на Cr_2O_3 , как мы уже упоминали, рассмотрена в работе [6], где показано, что водород хемосорбируется на поверхности с тепловым эффектом $\sim 310 \text{ кДж/моль}$ и поглощается в объем образца с тепловым эффектом около 165 кДж/моль .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первый и наиболее важный вывод, который может быть сделан из исследований хемосорбции O_2 , H_2 , H_2O и CO_2 на Cr_2O_3 , состоит в том, что поверхность оксида хрома однородна по хемосорбционной способности присутствующих на ней центров хемосорбции. Существенно, что этот вывод относится к оксиду хрома, поверхность которого, как и поверхность любого катализатора, находящегося в условиях реакции гидрирования, дефектна по кислороду и содержит хемосорбированный водород.

Второй вывод состоит в том, что химическая трансформация Cr_2O_3 в изученных условиях, а следовательно, и в условиях каталитического гид-

рирования, не ограничивается поверхностным монослоем. Из всех изученных адсорбатов можно утверждать только о CO_2 , что он остается в поверхностном монослое, да и то с оговоркой, что нельзя исключить диссоциацию CO_2 и последующую диффузию атомов кислорода в объем образца.

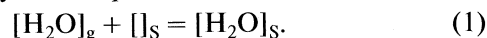
Вывод об однородности поверхности следует из того, что теплота хемосорбции CO_2 , измеренная в опытах [7] по хемосорбции и десорбции при 423 и 473 К на двух образцах, постоянна и составляет $100\text{--}110 \text{ кДж/моль}$ в области концентраций диоксида углерода на поверхности от нуля до $\sim 0.040 \text{ см}^3$ и в области недостатка кислорода на поверхности от ~ 0.01 до $\sim 0.080 \text{ см}^3$ (полностью окисленная поверхность не хемосорбирует CO_2 при указанных температурах). Этот вывод подтверждается также данными, полученными при изучении хемосорбции H_2 , O_2 и H_2O . Однородность поверхности в отношении хемосорбции H_2 доказана в [6]. Приведенные выше результаты изучения хемосорбции O_2 и H_2O тоже не дают оснований для представлений о неоднородности поверхности. Более того, молярные теплоты хемосорбции O_2 и паров H_2O постоянны в широкой области изменения концентрации кислорода на поверхности.

Вывод об однородности центров поверхности по их хемосорбционной способности имеет значение не только для хемосорбции и катализа, но и для науки о поверхности как о неотъемлемой части твердого тела в целом. Этот вывод многократно подтвержден хемосорбционными и другими исследованиями, выполненными на различных металлах (см., например, обзоры [10, 11]).

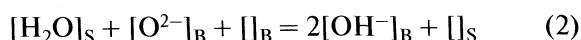
Рассмотрим возможные механизмы хемосорбции O_2 , H_2 и H_2O на Cr_2O_3 , которые отвечают нашим результатам. Будем обозначать вакантное место на поверхности или в объеме твердого тела как $[]_S$ или $[]_B$ соответственно, а место, занятое хемосорбированной или сорбированной частицей А на поверхности или в объеме — как $[A]_S$ или $[A]_B$ соответственно; е — электрон. Считаем, что оксид хрома содержит решеточные ионы O^{2-} и поверхностные ионы O_2^- , причем равновесие сдвинуто в

сторону O^{2-} настолько, что O_2^- появляются только в состояниях, когда оксид окислен полностью или почти полностью

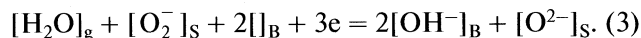
Когда $\Delta[O_2]$ существенно меньше нуля, вода хемосорбируется по реакции



Видимо, именно этой реакции отвечает измеренный нами молярный тепловой эффект 138 кДж/моль . Хемосорбированная вода медленно реагирует с ионами решетки оксида с образованием гидроксидов:



(индексы S, B и g относятся к поверхности, объему (body) и газу соответственно). На полностью или почти полностью окисленной поверхности, на которой существуют ионы O₂⁻ в равновесии с решеточными ионами O²⁻, вода хемосорбируется по реакции

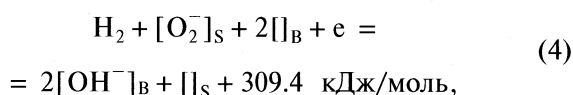


Молярная теплота хемосорбции воды 251.3 кДж/моль отвечает реакции (3).

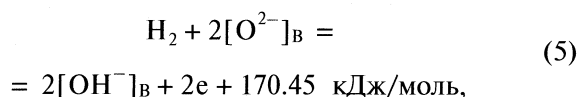
Гидроксилы переходят в объем образца и диффундируют там независимо друг от друга (это замечание относится и к реакциям, обсуждаемым ниже). Происходит нечто вроде “электролитической диссоциации наоборот”, когда вода диссоциирует в фазе оксида, который выступает в качестве электролита. Уступ на кривой на рис. 5 отвечает переходной области, в которой пары воды хемосорбируются одновременно в форме воды и в форме гидроксидов. Возможность существования гидроксидов или подобных гидроксидам координированных частиц в объеме Cr₂O₃, по-видимому, не вызывает сомнений; в [15] содержатся даже термодинамические функции для кристаллических Cr(OH)₃ и различных гидратов оксида хрома.

Воспользуемся данными [15] о стандартных теплотах образования Cr₂O₃(cr), Cr₂O₃ · H₂O(cr) и H₂O(g) (Q_f° (298) = 1128.4, 1497.9 и 241.8 кДж/моль соответственно). Предположив, что хемосорбция H₂O отвечает образованию моногидрата Cr₂O₃ · H₂O(cr) и используя значение теплоты образования оксида хрома, получаем при 298 К на основании этих данных оценку для теплоты присоединения паров воды к оксиду хрома 128.1 кДж/моль. Это значение близко к полученному нами значению теплоты хемосорбции паров воды (138 кДж/моль).

Водород хемосорбируется на поверхности по реакциям



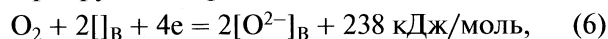
когда на поверхности много кислорода, или



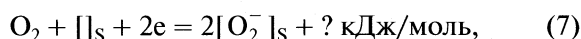
когда хемосорбировано много водорода, так как сорбция водорода приводит к связыванию кислорода и к уменьшению концентрации O₂⁻ на поверхности. Скорость хемосорбции в переходной области между (4) и (5) меняется (см. рис. 5 в [6]), но это отнюдь не является признаком неоднородности поверхности.

Прежде чем сделать предположения о механизме хемосорбции O₂, отметим, что молярная

теплота его хемосорбции не зависит от присутствия водорода в образце (на образце, содержащем водород, и на образце, не содержащем водорода, теплота одинакова) и теплота хемосорбции и скорость хемосорбции резко снижаются вблизи Δ[O₂] = 0 (см. рис. 3 и 4). Это означает, что процесс хемосорбции состоит в заполнении кислородных дефектов. Поэтому полагаем, что O₂ хемосорбируется по реакции



когда с образца удалено более чем ~0.015 см³ O₂/м², и образующиеся атомные ионы заполняют дефекты решетки оксида, но по мере уменьшения степени окисленности поверхностного слоя, наряду с (6), протекает реакция



причем вклад реакции (7) в суммарный процесс поглощения O₂ возрастает по мере увеличения степени восстановленности поверхностного слоя. Скорости хемосорбции O₂ снижаются линейно с Δ[O₂], пока протекает реакция (6), и снижение скорости ускоряется, когда начинает превалировать реакция (7). Ни тепловые эффекты, ни скорости хемосорбции O₂ не несут в себе признаков неоднородности поверхности. Тепловой эффект реакции (7) нам не удалось измерить, так как хемосорбция в области Δ[O₂] > 0 идет слишком медленно.

Представления о существенной роли решеточных (O²⁻) и поверхностных (O₂⁻) ионов кислорода в механизмах протекания хемосорбционных и каталитических процессов распространены в литературе (например, см. [16]). Мы использовали такие представления при обсуждении окислительно-восстановительных процессов, протекающих в медьсодержащих оксидных системах в присутствии H₂ и O₂ (например, [17]). Хемосорбция на Cr₂O₃ часто сопровождается медленными термическими постадсорбционными эффектами в твердом теле, которые не всегда удается отделить полностью от тепловых эффектов тех процессов, к которым относятся измеряемые величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Постановка вопроса о том, однородна ли поверхность, не всегда понимается правильно. Зачастую любые данные о снижении теплоты адсорбции какого-либо адсорбата с увеличением степени покрытия поверхности, правильные и неправильные, трактуются как проявление поверхностной неоднородности. По-видимому, наиболее кратко содержание проблемы неоднородности выразил С.Л. Киперман [18] в дискуссии с С.З. Рогинским, который критиковал в [19] подходы к описанию кинетики синтеза аммиака.

Киперман писал, что "...только равномерное и экспоненциальное распределение неоднородной поверхности может вести при наличии соотношения линейности к выражениям с дробными показателями степени в кинетических уравнениях. Поэтому не всякое широкое распределение, а только принимаемые теорией распределения, обоснованные экспериментом, ведут к опытным кинетическим уравнениям". Киперман полагал, что кинетические уравнения с дробными показателями могут быть выведены только из представлений о неоднородности поверхностей.

Однако в работах [10, 17, 20] было показано, что это не так; на основании классических лэнгмюровских представлений об однородных поверхностях были выведены те же самые кинетические уравнения с дробными показателями, которые ранее были выведены из представлений о неоднородных поверхностях для процессов синтеза аммиака, синтеза метанола на цинкхромовых катализаторах, шифт-реакции, окисления сернистого газа и углеродного обмена между СО и СО₂. Выполнимость соотношения линейности (между изменениями теплоты хемосорбции и изменениями энергии активации хемосорбции при переходе от одних центров поверхности к другим) в хемосорбции и катализе никто не доказал до сих пор. Более того, множество работ (см. [10, 11]) показывают, что на металлах теплота хемосорбции не меняется с покрытием, и потому этот вопрос не актуален. Различные аспекты представлений о неоднородности поверхностей критиковались с разных точек зрения в работах [21–29] и др.; эта критика рассмотрена в [10]. Однако работы, в которых на оксидных системах получена достоверная информация, относящаяся к этой проблеме, до сих пор являются редкостью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32191а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шенелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984.
2. Lapidus A.L., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A. et al. // DG-MK Conf. Preprints, Tagungbericht 2007-2 "Opportunities and Challenges at the Interface between Petrochemistry and Refinery". Hamburg, Germany, 2007. P. 153.
3. Gascon J., Tellez C., Herguido J., Menendez M. // Chem. Eng. J. 2005. V. 106. P. 91.
4. Licheng Liu, Huiquan Li, Yi Zhang // Catal. Today. 2006. V. 115. P. 235.
5. Shi D., Zhao Z., Xu C. et al. // J. Mol. Catal. A. 2006. V. 245. P. 106.
6. Островский В.Е., Кадышев Е.А., Гостев Б.В., Ланидус А.Л. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 10. С. 1821.
7. Островский В.Е., Кадышев Е.А., Гостев Б.В., Ланидус А.Л. // Докл. РАН. Физ. химия. 2008. Т. 421. № 6. С. 783.
8. Beebe R.A., Dowden D.A. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 2912.
9. Dowden D.A., Garner W.E. // J. Chem. Soc. 1939. P. 893.
10. Ostrovskii V.E. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 3113.
11. Ostrovskii V.E. // J. Natur. Gas Chemistry 2004. V. 13. P. 123 (ISSN 1003-9953/CN21-1484/04); J. Therm. Anal. Calor. 2009. V. 95. P. 609; Thermochim. Acta. 2009. V. 489. P. 5.
12. Ostrovskii V.E. // Catal. Today. 2002. V. 77. P. 140.
13. Островский В.Е., Добровольский Н.Н., Карпович И.Р., Фролов Ф.Я. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 550.
14. Ostrovskii V.E. // Rev. Sci. Instr. 2002. V. 73. P. 1304.
15. Rossini F.D., Wagman D.D., Evans W.H. et al. / Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circular 500. U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1952.
16. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004, 679 с.
17. Ostrovskii V.E. // Int. J. Modern. Phys. B. 2002. V. 16. P. 42.
18. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. С. 222.
19. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.: Изд-во АН СССР, 1949.
20. Островский В.Е. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. С. 645.
21. Weller S.W. // Catal. Rev. 1992. V. 34(3). P. 227.
22. Кероглу Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
23. Corma A., Llospis F., Monton J.B., Weller S. // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. P. 785.
24. Федянин В.К. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 2867.
25. Boudart M. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 3556.
26. de Boer J.H. // Chemisorption. L.: Butterworths, 1957. P. 27.
27. de Boer J.H. // Adv. Catal. N.Y.: A.P. Inc., 1956. V. 8. P. 17; 1957. V. 9. P. 131.
28. Culver R.V., Tompkins F.C. // Ibid. 1959. V. 11. P. 67.
29. Gundry P.M., Tompkins F.C. // Quart. Rev. Chem. Soc. (L.) 1960. V. 14. P. 257.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 661.183.12

ГИДРАТАЦИЯ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, СОРБИРОВАВШИХ ОСНОВНЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ

© 2009 г. Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

E-mail: elena.vsu@mail.ru

Поступила в редакцию 04.09.2008 г.

Изопиестическим методом оценена гидратация катионообменных мембран, сорбировавших аминокислоты основного характера. Установлена корреляция между длиной боковой группы аминокислоты и количеством поглощенной воды. Рассмотрено влияние числа метиленовых звеньев аминокислоты на моляльную концентрацию сорбата в фазе мембраны. Проведено сравнение гидратации мембраны и гранульного ионообменника, на основе которого она изготовлена.

Ионообменные мембраны функционируют только в водных средах, а при обезвоживании необратимо изменяют свои исходные разделительные и структурные свойства. Содержание и состояние воды в ионообменных мембранах оказывает значительное влияние на их физико-химические свойства, транспортные характеристики [1, 2]. В свою очередь, природа полимерной матрицы, тип функциональных групп и противоионов определяют гидратацию мембраны. Тесная взаимосвязь между структурой и свойствами воды и мембраны обуславливает важность изучения гидратационных характеристик ионообменных мембран. Цель данной работы – оценка гидратации гетерогенных катионообменных мембран в аргининовой, лизиновой, орнитиновой, гистидиновой и водородной формах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – мембрана МК-40, изготовленная на основе сульфокатионообменника КУ-2 (производство ОАО “Щекиноазот”), и аминокислоты орнитин (2,5-диаминопентановая кислота), лизин (2,6-диаминогексановая кислота), аргинин (2-амино-5-гуанидинпентановая кислота) и гистидин (2-амино-3-имидазолпропановая кислота). Некоторые свойства исследуемых аминокислот [3] приведены в таблице работы [4]. Мембраны готовили к работе в соответствии с ГОСТом 17553-72, влажность мембран определяли по ГОСТу 17554-72 [5]. Для получения образцов мембран в аминокислотных формах мембраны выдерживали в 0.1 М растворах аминокислот, обновляя раствор до прекращения изменения pH и концентрации аминокислоты.

Изотермы сорбции воды мембраной МК-40 в аминокислотных формах получали изопиестическим методом в широком диапазоне активности

водяного пара. При этом точные навески мембран, подготовленные согласно [6], приводили в равновесие с парами воды, имеющими известную активность. В качестве растворов с постоянной активностью воды применяли насыщенные растворы LiCl ($p/p_0 = 0.111$), MgCl_2 ($p/p_0 = 0.330$), NaBr ($p/p_0 = 0.577$), KCl ($p/p_0 = 0.843$) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($p/p_0 = 0.980$). Температура составляла 295 ± 1 К. Количество поглощенной воды определяли гравиметрически по изменению массы образцов мембран.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изотермы сорбции воды для катионообменной мембраны МК-40 в формах различных аминокислот основного ха-

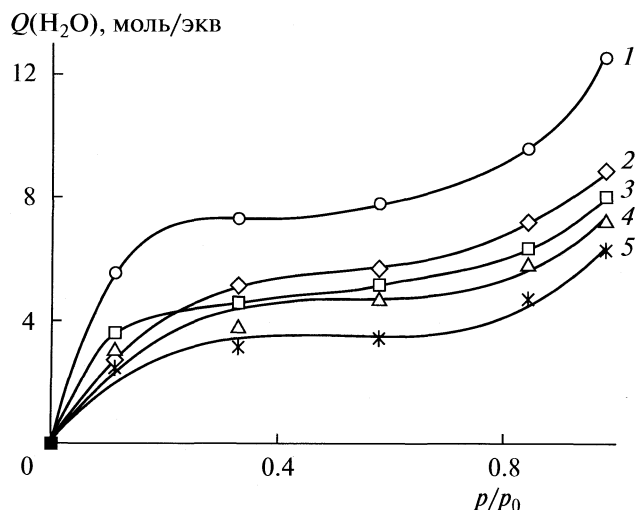


Рис. 1. Изотермы сорбции водяных паров мембраной МК-40 в водородной (1) и аминокислотных (2 – Lys⁺, 3 – Arg⁺, 4 – His⁺, 5 – Orn⁺) формах.

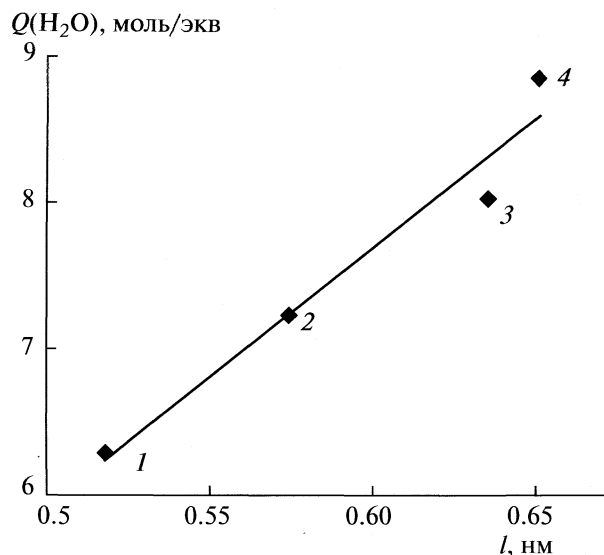


Рис. 2. Зависимость количества воды, поглощенной мембраной МК-40 в состоянии, близком к предельному набуханию, от длины боковой цепи сорбированной аминокислоты: 1 – Orn, 2 – His, 3 – Arg, 4 – Lys.

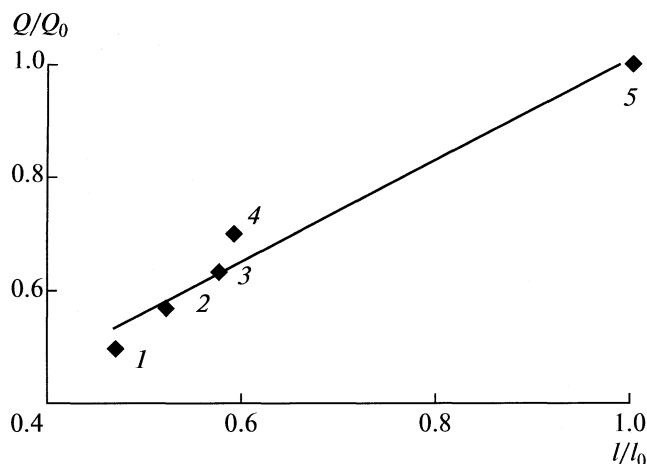


Рис. 3. Зависимость относительного содержания воды в мембране МК-40 в состоянии, близком к предельному набуханию, от относительного расстояния между соседними цепями: 1 – Orn, 2 – His, 3 – Arg, 4 – Lys, 5 – H^+ .

рактера. Полученные зависимости имеют S-образную форму. Первый крутой участок отвечает образованию монослоя сорбированной воды и характеризует гидратацию фиксированных групп ионообменника, на основе которого изготовлена мембрана, и противоионов. Второй, более пологий участок соответствует менее прочно связанной воде. Третий участок, на котором кривая круто поднимается вверх, относят к поглощению “свободной” воды. Поглощение растворителя при $p/p_0 > 0.650$ обусловлено в основном осмотическими силами. Присутствие биполярных ионов аминокислот лимитирует сорбцию воды, изменяет количество (Q) и состояние воды в фазе мембраны.

Из рис. 1 следует, что гидратация мембраны в зависимости от ионной формы убывает в ряду: $\text{H}^+ > \text{Lys}^+ > \text{Arg}^+ > \text{His}^+ > \text{Orn}^+$. Одной из причин различия гидратации мембраны в аминокислотных формах является различная сорбируемость рассматриваемых аминокислот. Согласно [7], наименьшее сродство мембрана проявляет к лизину, аргинин сорбируется сильнее, гистидин присутствует в мембране в наибольших количествах. Большее сродство мембраны к аминокислоте приводит к более выраженному вытеснению молекул воды сорбатом и соответственно к меньшей гидратации мембраны.

Установлена линейная зависимость количества поглощенной мембраной воды от длины боковой цепи (l) сорбированной аминокислоты (см. рис. 2), вычисленной по [8], что связано с дополнительной “сшивкой” полимерных цепей мем-

браны двухзарядными катионами исследуемых аминокислот, образующимися в фазе мембраны в процессе ионного обмена [9]. Длины дополнительных мостиков составляют ряд: $\text{Lys} > \text{Arg} > \text{His} > \text{Orn}$, который коррелирует с данными рис. 1: изопиесты расположены в таком же порядке. По-видимому, более короткие молекулы сильнее “сшивают” структуру мембраны. Это приводит к снижению эластичности полимерных цепей, уменьшению расстояния между ними и к снижению количества поглощенной воды. Согласно рентгеноструктурным данным [10], расстояние между сульфогруппами соседних цепей для исходной H^+ -формы катионита составляет 1.1 нм. Принимая за длину биполярных ионов аминокислот расстояние между соседними цепями для аминокислотных форм мембраны и нормируя на соответствующее значение для H^+ -формы, получаем линейную зависимость относительного содержания поглощенной воды в состоянии, близком к предельному набуханию, от расстояния между цепями (см. рис. 3).

Для демонстрации влияния количества метиленовых звеньев боковой группы сорбата на сорбционные и гидратационные свойства ионообменной мембраны рассчитана моляльная концентрация аминокислот во внутреннем растворе мембраны. Рисунок 4 свидетельствует о резком снижении моляльной концентрации аминокислот при увеличении числа метиленовых фрагментов в молекуле.

Сорбированные аминокислоты, являющиеся сложными по строению и достаточно крупными противоионами, в значительной мере влияют на гидратационные характеристики мембраны. Из изложенного выше следует, что гидратация мем-

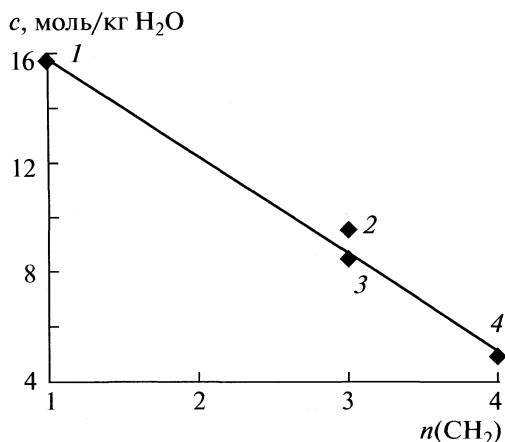


Рис. 4. Зависимость молярной концентрации аминокислоты в фазе мембраны МК-40 в состоянии, близком к предельному набуханию, от количества CH_2 -групп в боковой цепи сорбата; 1 – His, 2 – Arg, 3 – Gln, 4 – Lys.

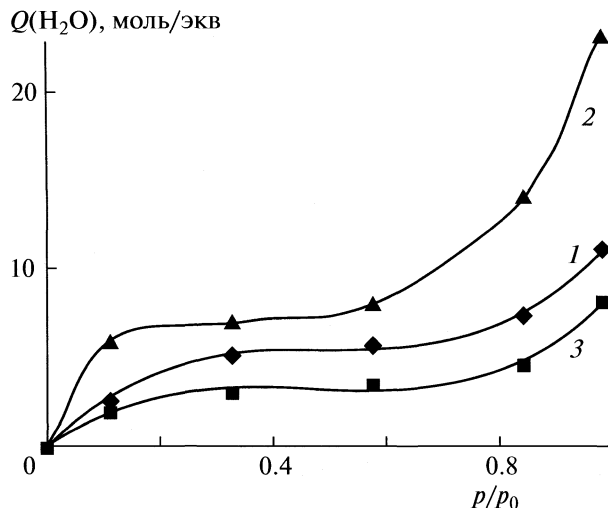


Рис. 5. Изотермы сорбции водяных паров мембраной МК-40 (1) и гранулированными катионообменниками в лизиновой форме: 2 – КУ-23, 3 – КУ-2-8.

браны, особенно в области высоких активностей водяного пара, во многом определяется стерическими факторами. Для выяснения влияния пространственного фактора проведено сравнение гидратации лизиновой формы мембраны МК-40 и гранульного гелевого катионообменника КУ-2-8, на основе которого она изготовлена, а также макропористого катионита КУ-23 по данным [9] (см. рис. 5). Мембрана и оба гранульных ионообменника имеют фиксированные группы одной природы (сульфогруппы), различие состоит в структуре полимерной матрицы.

Как показывает рис. 5, при всех относительных давлениях водяного пара наиболее гидратирован макропористый катионит, среднее положение занимает мембрана, гелевый катионит удерживает наименьшее количество воды. Наиболее сильное отличие наблюдается в области высоких относительных давлений водяного пара, характеризующих “свободную” воду в фазе ионообменника. В отличие от КУ-2-8, являющегося гелевым катионитом, в макропористом ионообменнике и гетерогенной мембране имеются межгелевые промежутки (каналы и микрополости), в которых также могут находиться молекулы воды [11], чем и объясняется большая гидратированность мембраны и КУ-23.

Таким образом, природа сорбата оказывает значительное влияние на содержание и состояние воды в мембране сорбировавшей аминокислоты. Проведено сравнение гидратации мембраны и гранульных ионообменников гелевой и макропористой структуры, имеющих одинаковые фиксированные группы. Результаты исследова-

ний могут быть использованы для оптимизации процессов электромембранного разделения, выделения и концентрирования аминокислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Селеменев В.Ф., Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Котова Д.Л. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1544.
2. Елисеева Т.В., Зяблов А.Н., Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 890.
3. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1988–1998. Т. 1, 2, 3. 623 с., 671 с., 639 с.
4. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1948.
5. Глазкова И.Н., Глухова Л.П. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран. М.: ЦНИИатоминформ, 1981. 96 с.
6. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 201.
7. Набокин А.В., Рожкова А.Г., Буховец А.Е. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4. Вып. 1. С. 824.
8. Гурская Г.В. Структуры аминокислот. М.: Наука, 1966. 157 с.
9. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. и др. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. М.: Стелайт, 2002. 300 с.
10. Богатырев В.Л., Юрьев Г.С., Яхин В.С. Рентгенография ионитов. Новосибирск: Наука, 1982. 80 с.
11. Брык М.Т., Атаманенко Т.Д. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 398.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СОРБЦИЯ МОЛИБДЕНА ПОЛИМЕРНЫМИ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ о-ГИДРОКСИ(1-АЗО-1')о'-ГИДРОКСИГРУППИРОВКОЙ

© 2009 г. Н. Н. Басаргин*, Э. Р. Оскотская**, П. Е. Симаков**, Ю. Г. Розовский*

*Российская академия наук, Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии, Москва

**Орловский государственный университет
E-mail: basargin.nik@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 31.10.2008 г.

Исследован процесс сорбции молибдена синтезированными полимерными хелатообразующими сорбентами (ПХС) на основе аминополистирола и структурного фрагмента с о-(1-азо-1')о'-гидрокси-бензолом. Предложен и обоснован химизм процесса сорбции молибдена(VI). Установлены и описаны количественные корреляции, связывающие важнейшие физико-химические параметры, относящиеся как к сорбенту, так и к процессу сорбции и образуемому сорбату (хелату). Отмечено, что корреляции позволяют осуществлять количественный прогноз физико-химических параметров сорбентов и их хелатов с целью направленного синтеза, применения ПХС для концентрирования, выделения элементов и исследований в области физической химии.

До настоящего времени в физико-химических исследованиях комплексных соединений еще используется эмпирический подход при выборе органических лигандов (молекул) которые образуют комплексы с элементами. Выбор и применение лигандов возможен при проведении длительных и трудоемких физико-химических исследований по комплексообразованию.

Разработанные теоретические основы корреляционных зависимостей между характеристиками лиганда и его комплекса (константа кислотно-основной ионизации ($pK_{\text{ион}}$) функциональной группировки (ФГ) лиганда, константа устойчивости (β) образовавшегося комплекса, pH реакции комплексообразования) создали теоретическую и практическую основу для прогнозирования и количественного определения этих важнейших параметров [1–3].

Данная работа посвящена исследованию физико-химических свойств нового класса сорбентов и их комплексов с Mo(VI). На основании полученных результатов установлены количественные корреляции типа: $pH_{50} - pK_{\text{ОН}^-}$, $pH_{50} - \sigma$, $\lg \beta - pK_{\text{ОН}^-}$, $\lg \beta - \sigma$ для сорбентов данного класса с различными по структуре и электронным свойствам заместителями.

Согласно литературным данным, для молибдена(VI) характерно комплексообразование с функциональной о-гидрокси(1-азо-1')о'-гидрокси группой [4]. Поэтому для исследования процесса сорбции этого элемента выбраны синтезированные нами ранее сорбенты, содержащие в

своей структуре такую же функциональную группировку и различные заместители в пара-положении ко второй ОН-группе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартный раствор молибдена готовили растворением точной навески металла в смеси кислот, рабочие растворы — разбавлением исходного раствора. Водный раствор тихромина [N-метил-бис(метилен-хромotropовая кислота)-амин], квалификации “х.ч.” готовили растворением точной навески препарата в воде. Полимерные хелатообразующие сорбенты (ПХС) были синтезированы в ЦХЛ ИГЕМ РАН, очищены известными способами [2], имели квалификацию “х.ч.”. Содержание функциональных групп (ψ) в препарате контролировали элементным анализом на ключевые атомы и определением сорбционной емкости сорбента (СЕС). Степень вхождения ФГ находится в интервале 0.2–0.4. По результатам спектрального анализа сорбенты не содержат молибдена и примеси 40 элементов, кроме Mg ($3 \times 10^{-4}\%$), Si ($n \times 10^{-3}\%$), Fe ($n \times 10^{-3}\%$). Значения pH растворов измеряли на иономере И-500 с точностью измерения ± 0.05 pH. Контроль концентрации молибдена в растворах осуществляли спектрофотометрическим методом на приборе СФ-46 с реагентом тихромином ($\lambda = 610$ нм, в среде 2 н. HCl).

Условия сорбции (время, температура, $pH_{\text{опт}}$), исследовали по описанной методологии [2]. Константы устойчивости комплексов ПХС с ионами молибдена определяли при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$

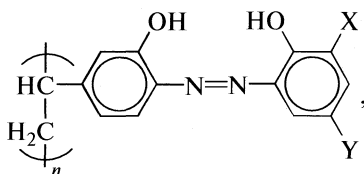
Характеристика процесса хемосорбции молибдена(VI) полимерными хелатообразующими сорбентами ($t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\mu = 1$, $R = 98\text{--}100\%$)

№	Сорбент	σ [6]	pK'_{OH} [3]	$pH_{\text{опт}}$	pH_{50}	τ , мин	СЕС_{Me} , мг/г	$\lg \beta$
I	Полистирол- <i>o</i> -гидроксид(1-азо-1') <i>o</i> '-гидроксид-2'-оксибензол	0	8.29	3.5–5.0	1.8	80	6.2	12.60
II	Полистирол- <i>o</i> -гидроксид(1-азо-1') <i>o</i> '-гидроксид-2'-окси, 5'-хлорбензол	0.229	8.04	3.2–5.0	1.3	60	6.4	12.20
III	Полистирол- <i>o</i> -гидроксид(1-азо-1') <i>o</i> '-гидроксид-2'-окси, 5'-сульфобензол	0.59	7.69	3.0–4.5	0.9	60	7.4	10.80
IV	Полистирол- <i>o</i> -гидроксид(1-азо-1') <i>o</i> '-гидроксид-2'-окси, 5'-нитробензол	0.778	7.39	2.8–4.5	0.6	60	6.8	9.40
V	Полистирол- <i>o</i> -гидроксид(1-азо-1') <i>o</i> '-гидроксид-2'-окси, 5'-хлор, 3'-сульфобензол	0.55	7.86	2.4–4.0	1.2	60	6.0	11.65
VI	Полистирол- <i>o</i> -гидроксид(1-азо-1') <i>o</i> '-гидроксид-2'-окси, 3',5'-дисульфобензол	0.84	7.70	2.0–4.0	1.1	70	7.0	11.00
VII	Полистирол- <i>o</i> -гидроксид(1-азо-1') <i>o</i> '-гидроксид-2'-окси, 5'-нитро, 3'-сульфобензол	1.69	7.47	1.5–4.0	0.7	60	7.6	9.60
VIII	Полистирол- <i>o</i> -гидроксид(1-азо-1') <i>o</i> '-гидроксид-2'-окси, 3',5'-динитробензол	—	7.33	1.3–4.0	0.5	60	8.0	9.20
IX	Полистирол- <i>o</i> -гидроксид(1-азо-1') <i>o</i> '-гидроксид-2'-окси-5'-сульфо, 3'-карбоксибензол	—	8.20	3.2–5.0	1.7	80	7.5	12.40

потенциометрическим методом [2]. Величины pH_{50} сорбции определяли графически из зависимости $R(\%)$ – pH , где R – степень сорбции, сорбционной емкости сорбента (СЕС) – как количество ммоль (или мг) элемента, сорбированное 1 г сорбента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные сорбенты представляют собой порошки коричневого цвета. Сорбенты не растворяются в воде, кислотах и щелочах, в органических растворителях, не набухают, способны к кислотной регенерации (10–12 рабочих циклов хемосорбции). Изучаемые сорбенты:



где Y – заместители H, Cl, SO_3H , NO_2 , Cl, SO_3H , NO_2 , NO_2 , SO_3H ; X – заместители H, H, H, H, SO_3H , SO_3H , SO_3H , NO_2 , COOH .

Экспериментальным путем установлены условия сорбции ионов молибдена (VI) ПХС: оптимальная кислотность сорбции ($pH_{\text{опт}}$), время и оптимальная температура количественной сорбции, полнота сорбции (R , %). Результаты исследований представлены в таблице.

Установлено, что количественная сорбция ($R = 100\%$) наблюдается при постоянном перемешивании исследуемого раствора в интервале pH 1.3–5.0 на магнитной мешалке. Определенная сорбционная емкость сорбентов (СЕС) находится в интервале 6.0–8.0 мг Мо/г сорбента. Продолжительность сорбции составляет 60–80 мин. Исследования проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение оптимального времени для каждого сорбента. При повышении температуры до 60°C время сорбции сокращается на 5–10 мин, однако при этом наблюдается снижение степени сорбции элемента.

В качестве примера на рис. 1 показано влияние кислотности среды на сорбцию молибдена(VI) тремя монозамещенными сорбентами изучаемого ряда: полистирол-*o*-гидроксид(1-азо-1')*o*'-гидроксид-2'-оксибензолом, полистирол-*o*-гидроксид(1-азо-1')*o*'-гидроксид-2'-окси,5'-хлорбензолом, полистирол-*o*-гидроксид(1-азо-1')*o*'-гидроксид-2'-окси,5'-сульфобензолом.

Как следует из полученных результатов (таблица, рис. 1), введение в структуру сорбента электроноакцепторных заместителей приводит к смещению pH сорбции молибдена в более кислую область ($\Delta pH_{\text{опт}}$ 2.3). Подобная зависимость указывает на образование при сорбции комплекса элемент–сорбент. Проведение процесса сорбции элементов из растворов сложного химического состава в кислой области позволяет увеличить избирательность и повысить чувствительность разрабатываемых способов концентрирования.

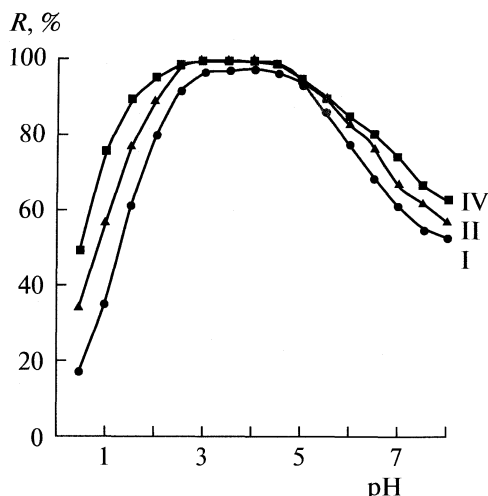


Рис. 1. Влияние pH на сорбцию (R) ионов молибдена(VI) сорбентами (указаны № сорбентов); условия: 25 мг сорбента, 25 мкг элемента, объем раствора 25 мл, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$; контроль сорбции: спектрофотометрия с реагентом тихромином [5] ($\lambda = 610$ нм; 2 н. HCl; $l = 1$ см).

Важной характеристикой процесса комплексобразования считается величина константы устойчивости комплекса элемента с ФГ сорбента (β). Полученные по известной методологии [2] величины констант устойчивости позволяют оценить прочность образуемых комплексов (сорбатов). Значение $\lg\beta$ для исследуемых комплексов находится в диапазоне 10.91–12.52 (таблица).

Результаты проведенных исследований показывают, что характеристики процесса сорбции ($\text{pH}_{\text{опт}}$, pH_{50}) и характеристики образующихся

комплексов ($\lg\beta$) меняются при введении в структуру сорбента различных по своей электронной природе заместителей (таблица, рис. 1). Количественно влияние заместителей, введенных в *o*- и *n*-положение к OH' -группе ФГ сорбента можно охарактеризовать с помощью электронных констант Гаммета (σ) [6]. Причем, для дизамененных сорбентов допустимо исходить из эмпирического правила аддитивности их влияния, которое характеризуется арифметической суммой электронных констант Гаммета для *o*- и *n*-заместителей (σ_{o+n}).

Для рассматриваемого класса ПХС нами установлено, что константы Гаммета коррелируют со значениями pH_{50} сорбции молибдена и с $\lg\beta$ комплекса молибден–элемент. Данные линейные корреляции описываются графически (рис. 2–5) и уравнениями:

$$\lg\beta = 12.57 - 0.03\sigma$$

($r = 0.98$, где r – коэффициент корреляции);

$$\text{pH}_{50} = 1.45 - 0.01\sigma$$

($r = 0.98$) – для монозамещенных сорбентов,

$$\text{pH}_{50} = 1.76 - 0.09\sigma$$

($r = 0.98$) – для дизамененных сорбентов.

При сопоставлении значений $\text{pK}_{\text{OH}'}$ – pH_{50} сорбции молибдена и $\text{pK}_{\text{OH}'}$ – $\lg\beta$ получены аналогичные зависимости:

$$\text{pK}_{\text{OH}'} = 0.77 + 0.60 \lg\beta \text{ или}$$

$$\lg\beta = (\text{pK}_{\text{OH}'} - 0.77)/0.60 \quad (r = 0.98),$$

$$\text{pK}_{\text{OH}'} = 6.99 \times (1.1)^{\text{pH}_{50}} \text{ или}$$

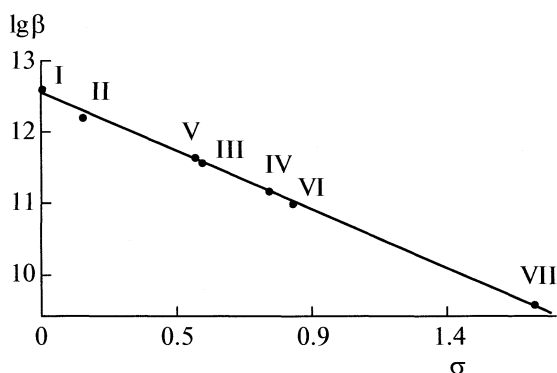


Рис. 2. Корреляции между константами устойчивости ($\lg\beta$) комплексов сорбентов с молибденом(VI) и константами Гаммета (I–VII – номера сорбентов).

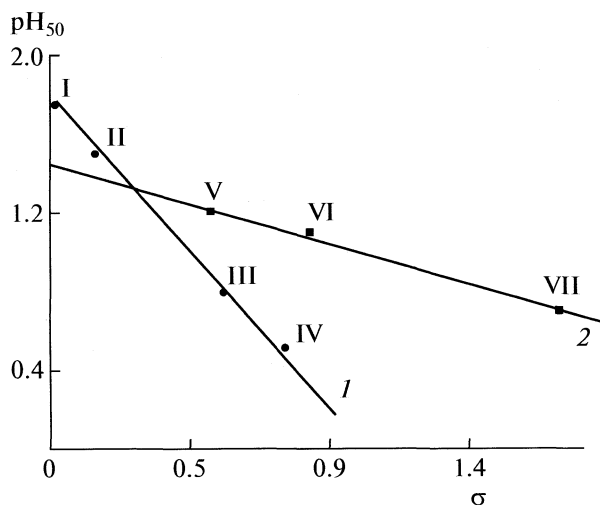


Рис. 3. Корреляции между значением pH_{50} сорбции молибдена(VI) и константами Гаммета для монозамещенных сорбентов (1), для дизамененных сорбентов (2); (I–VII – номера сорбентов).

$$pH_{50} = \lg \frac{100 pK_{OH}}{699} \quad (r = 0.98).$$

Для характеристики процесса сорбции нами использованы изотермы сорбции (рис. 6). Изотермы сорбции, построенные в координатах $a = f(c)$ (где c — равновесная концентрация введенного элемента в растворе, мкг/мл; a — содержание иона молибдена в фазе сорбента, мкг/г) для всех изученных систем “молибден—сорбент”, линейны вплоть до точки насыщения (изгиб, выход кривой на “плато”), а проекция этой точки на ось ординат совпадает с величинами SEC_{Mo} соответствующих сорбентов (таблица). Это свидетельствует о том, что протекает процесс хемосорбции, а не физическая адсорбция поверхностью сорбента.

С целью получения информации о строении ФГ сорбентов, изменения величины зарядов на атомах в комплексах металл—сорбент по сравнению с модельным сорбентом, значений энергии образующихся в хелате связей нами были проведены расчеты фрагментов сорбентов и их комплексов с изучаемым элементом квантово-химическим полужэмпирическим методом. Расчет параметров молекулярных систем проводили методом ZINDO 1, доступным в пакете программ HyperChem. Установлено, что при образовании связей молибдена с ФГ сорбента изменяется величина заряда на кислороде гидроксильных групп ($\Delta q = 0.02$). Для изучаемых сорбентов расчеты показали, что значения энергии связи OH—Mo находятся в границах -659 — 1010 кДж/моль, энергии связи OH'—Mo — в границах -668 — 1040 кДж/моль. Такие величины энергий характерны для образования ковалентных связей. Значение рассчитанных энтальпий образования хелатов для всех рассматриваемых систем отрицательны, что свидетельствует о возможности образования подобных соединений в водных растворах.

Согласно диаграмме распределения ионных форм молибдена (VI) в зависимости от кислотности раствора ($m = 0.1$) [7], при оптимальных значениях pH сорбции молибдена в растворе наиболее вероятно присутствие оксокатиона MoO_2^{2+} .

Комплекс полученных данных — известная структура ФГ, проведенные квантово-химические расчеты, литературные данные о строении комплексов элемент — хелатный сорбент [2, 3], ионное состояние молибдена в слабокислой среде, наличие корреляций $\lg \beta - pK_{OH}$, $pH_{50} - pK_{OH}$ — все эти данные позволяют представить наиболее вероят-

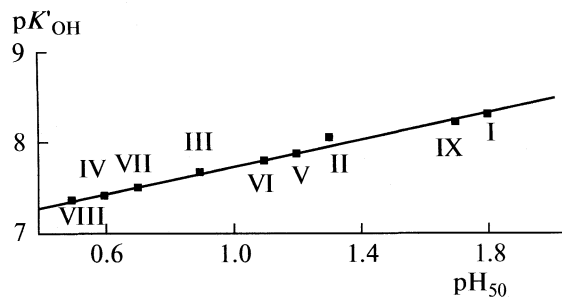


Рис. 4. Корреляции между значением pH_{50} сорбции молибдена (VI) и кислотно-основными свойствами ФГ сорбентов (pK_{OH}); I–IX — номера сорбентов.

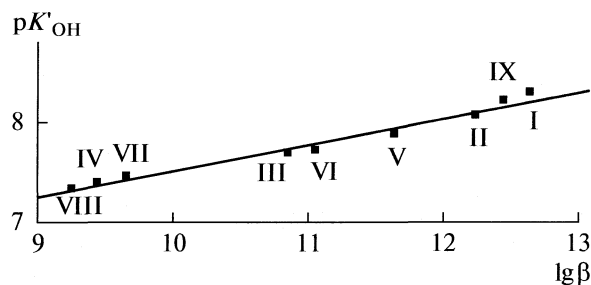


Рис. 5. Корреляции между значением констант устойчивости ($\lg \beta$) образующихся комплексов молибден—сорбент и кислотно-основными свойствами ФГ сорбентов (pK_{OH}); I–IX — номера сорбентов.

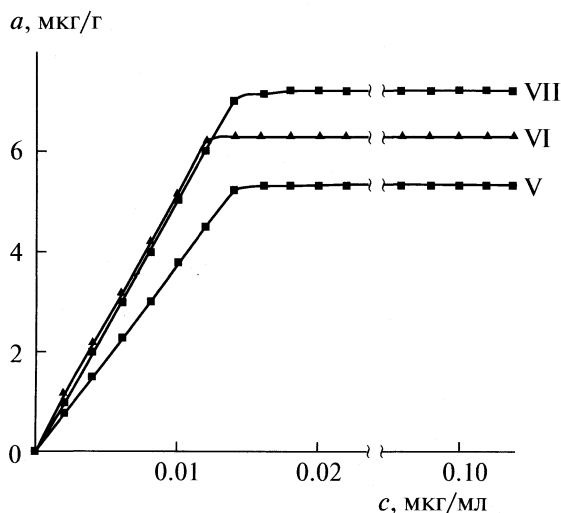
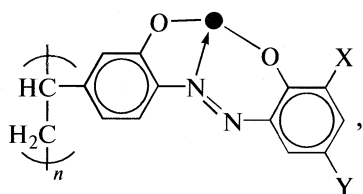


Рис. 6. Изотермы сорбции молибдена (VI) сорбентами (V–VII — номера сорбентов); условия: 25 мг сорбента, объем раствора 25 мл, $[H^+]_{opt}$, $t = 20 \pm 2^\circ C$; контроль сорбции: спектрофотометрия с реагентом тихромином [5] ($\lambda = 610$ нм; 2 н. HCl; $l = 1$ см).

ную структуру образующихся комплексов молибдена с ФГ изучаемых сорбентов:



где $\bullet$ — MoO_2^{2+} .

В данной структуре комплекса катион MoO_2^{2+} связан валентной связью с атомом фенольного кислорода, второй валентной связью — со вторым кислородом фенольной группы, координационной — с атомом азота азогруппы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при взаимодействии MoO_2^{2+} с ФГ сорбента в слабокислых растворах протекает процесс хемосорбции. Образующиеся комплексы обладают высокой прочностью ($\lg \beta = 10.91-12.52$), устойчивы во времени, что позволяет использовать данную группу сорбентов для количественного извлечения молибдена(VI).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басаргин Н.Н. Исследования в области корреляционных зависимостей и прогнозирования аналитических свойств органических фотометрических реагентов: Дис. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1975. 368 с.
2. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Голосницкая В.А. и др. Корреляции и прогнозирования аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986. С. 200.
3. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Симакова О.Е., Королева Е.Н. Теоретические и практические аспекты применения полимерных хелатообразующих сорбентов с *o,o'*-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой в анализе объектов окружающей среды на содержание Be, Cd, Sc, Y, Co, Ni. Монография. Т. 1. Орел: ОГУ, Картуш, 2006. 176 с.
4. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Наука, 1962.
5. Басаргин Н.Н., Ахмедли М.К., Ширинов М.М. // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. С. 384.
6. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
7. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская С.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.08

ТРЕХМЕРНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

© 2009 г. В. Г. Березкин, Н. Ю. Кулакова

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: berezkin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 28.07.2008 г.

Предложена и реализована трехмерная планарная хроматография. Установлено, что в этом новом варианте планарной хроматографии компоненты разделяемой смеси мигрируют под действием потока подвижной фазы вначале в одном направлении, а затем — в другом, которое ориентировано под углом по отношению к первому, а затем — в третьем направлении, ориентированном под углом ко второму направлению, причем все процессы элюирования осуществляют, используя различные элюенты и высушивая пластинку между процессами трехкратного элюирования. На примере разделения смеси красителей продемонстрирована целесообразность практического использования трехмерной планарной хроматографии.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является одним из наиболее простых, эффективных и экономичных видов современной хроматографии [1–7]. Она широко используется в России и за рубежом. Поэтому дальнейшее развитие этого варианта хроматографии представляет научный и практический интерес.

В ТСХ описано практическое использование только двумерной (2D) хроматографии, которая предложена в [8]. Принимая во внимание практическое состояние многомерной хроматографии в ТСХ, нам представляется оправданным предложить рассматривать в качестве n -мерного варианта в планарной хроматографии вариант, в котором разделение исследуемой смеси проводят в n -направлениях.

В практической ТСХ широко используют двумерную хроматографию, которая, как и вообще n -мерная хроматография, характеризуется рядом положительных особенностей. Во-первых, использование двумерной ТСХ — это возможность существенного уменьшения продолжительности хроматографического разделения, что ранее было показано в работе [9], во-вторых, это увеличение эффективности (т.е. увеличение числа теоретических тарелок используемой системы). Следует отметить, что важную роль в увеличении эффективности хроматографической системы играет повторное элюирование. Это одновременно можно рассматривать как вариант многократного элюирования, при использовании которого, как известно [6], происходит “сжатие” хроматографических зон, т.е. увеличение эффективности хроматографической системы; в-третьих — увеличение селективности разделения анализируемых соединений как результат использования различных по полярности (селективности) подвижных жидких фаз [10].

Естественно также ожидать, что указанные выше положительные особенности двумерной хроматографии должны были бы сохраниться (а их количественные характеристики только возрасти), если бы была реализована трехмерная ТСХ и вообще n -мерная хроматография. Поэтому задачей настоящей работы являлось обоснование и реализация трехмерной ТСХ.

Обзор по n -мерной хроматографии в различных вариантах хроматографии сделан выдающимся исследователем в области ТСХ Нийреди [11]. Однако в этом обзоре практически рассматривается только двумерная (2D) ТСХ, а для трехмерной (3D) ТСХ обсуждаются перспективы ее возможной реализации и развития в условиях использования планарной хроматографии под давлением (OPLC). “Из-за технических проблем до настоящего времени идея трехмерной ТСХ не была реализована на практике. Но специальная стационарная фаза, пластинки для ТСХ с непористым силикагелем, недавно сделали возможным реализацию трехмерной планарной хроматографии” [11]. В заключении раздела “ n -D-метод ТСХ в трех измерениях” Нийреди отметил: “Теоретически трехмерная планарная жидкостная хроматография при реализации n направлений возможна при наличии определенных технологий планарной хроматографии. К сожалению, наличие подходящей аппаратуры находится на очень ранней стадии развития” [11]. Будучи полностью согласны с Нийреди в вопросе о необходимости развития варианта трехмерной хроматографии в ТСХ, отметим, что, по нашему мнению, возможно найти также простое решение, причем реализация трехмерной планарной хроматографии не будет требовать специального оборудования.

Важно отметить, что Гейсс [4] также указал на принципиальную возможность реализации трех-

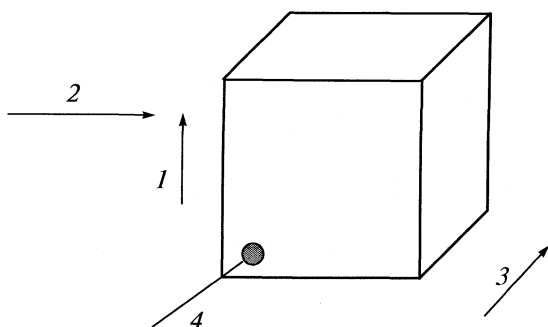


Рис. 1. “Кубичный” вариант трехмерной хроматографии, теоретически предложенный Гейссом [4]: 1, 2 и 3 — первое, второе и третье направление движения подвижной фазы соответственно, 4 — место нанесения анализируемой пробы (микрошар).

мерной хроматографии, в которой, однако, используется не плоская, а объемная сорбционная система. “Используемый двухмерный принцип может быть, теоретически усовершенствован применением “трехмерной колонки” (т.е. пористого кубика, (рис. 1)), чему препятствует, в основном, отсутствие соответствующего детектирующего устройства” [4, с. 284]. Далее в той же монографии [4] Гейсс рассуждает и о возможности трехмерной ТСХ, но только в варианте с использованием давления, а не в ее традиционном простом варианте.

Уделяя большое внимание практическому значению трехмерной хроматографии в будущем (при условии ее простой реализации), в настоящей работе для 3D-ТСХ предложено простое определение обсуждаемого варианта ТСХ:

3D-ТСХ — метод планарной хроматографии, в котором компоненты разделяемой смеси мигрируют под действием потока подвижной фазы вначале в одном направлении, затем в другом направлении, которое ориентировано под углом по отношению к первому, и затем — в третьем направлении, ориентированном под углом ко второму направлению, причем все процессы элюирования проводят, используя различные селективные элюенты и высушивая пластинку между процессами элюирования.

Отметим, что обычно используемый угол равен 90° .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разделения в настоящей работе использовали традиционные прямоугольные камеры для ТСХ, где одновременно происходит разделение, а также частичное насыщение слоя сорбента парами элюента.

В работе применяли отечественные пластинки марки “Сорбфил” (адсорбент — силикагель), три различные подвижные фазы и две смеси красителей для проведения эксперимента (табл. 1).

При проведении разделения в угол пластинки на расстояние 1 см от каждого края наносили пробу (рис. 2а). Затем пластинку помещали в камеру, где высота уровня жидкой фазы составляла 0.6 см. После разделения красителей подвижной фазой ПФ1, пластинку вынимали из камеры, высушивали в потоке теплого воздуха в течении 1 мин (рис. 2б). Сухую пластинку, предварительно повернутую на 90° против часовой стрелки, вновь погружали в камеру, но уже с другим растворите-

Таблица 1. Характеристики условий хроматографического эксперимента

Хроматографическая система для разделения	Разделение	Подвижная фаза	Разделенные компоненты смеси
I). Смесь из 11 красителей: ксилол цианогидрин, нейтральный голубой, бромтимоловый синий, метаниловый желтый, акридиновый оранжевый, индофенол, ариабел красный, судан синий, судан II, диметиламиноазобензол (в анализируемой смеси все соединения находились в одинаковых концентрациях)	одномерное	ПФ1: этанол : уксусная кислота (4 : 1)	акридиновый оранжевый, ксилол цианогидрин, нейтральный голубой
	двумерное	ПФ2: ацетон	бромтимоловый синий, метаниловый желтый, акридиновый оранжевый
	трехмерное	ПФ3: толуол	индофенол, ариабел красный, судан синий, судан II, диметиламиноазобензол
II). Смесь из 5 красителей для полимеров: темно-фиолетовый, ярко-оранжевый, желтый, темно-красный, фиолетовый (в разделенной смеси все соединения находились в одинаковых концентрациях)	одномерное	ПФ1: тетрагидрофур : бензол (9 : 1)	желтый, темно-фиолетовый
	двумерное	ПФ2: 1,1-дихлорметан : бензол (3 : 1)	темно-фиолетовый, темно-красный
	трехмерное	ПФ3: толуол	ярко-оранжевый, темно-красный, фиолетовый

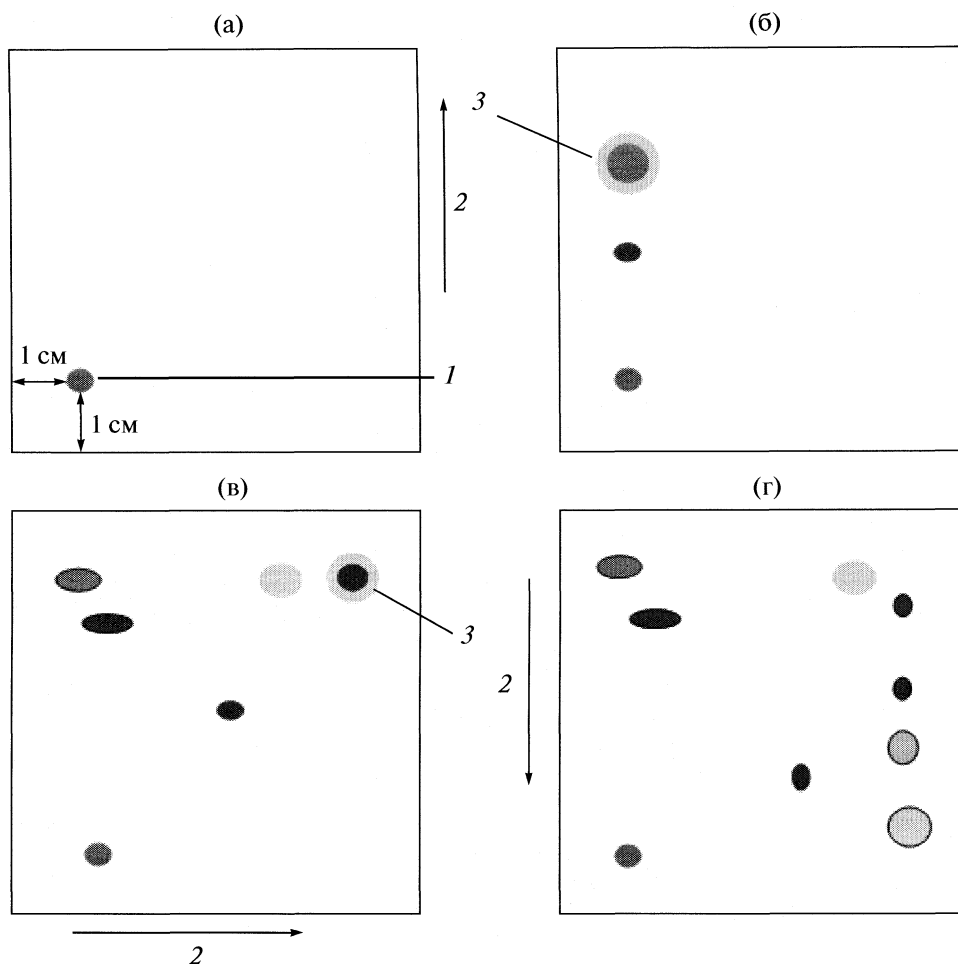


Рис. 2. Общая схема реализации трехмерной хроматографии: а – нанесение анализируемой пробы, б – хроматограмма одномерного разделения, в – хроматограмма двумерного разделения, г – хроматограмма после трехмерного разделения; 1 – место нанесения анализируемой пробы, 2 – направление разделения, 3 – некоторые неразделенные компоненты анализируемой смеси.

лем – ПФ2 (рис. 2в). После того как подвижная жидкая фаза ПФ2 пройдет заданное расстояние (3–7 см, в зависимости от размера пластинки), пластинку вынимали из камеры и снова высушивали в потоке теплого воздуха в течении 1 мин. После этого пластинку снова поворачивали на 90° против часовой стрелки и опускали в камеру с подвижной фазой ПФ3 (рис. 2г). После разделения анализируемой смеси, используя ПФ3, пластинку вынимали, высушивали и анализировали в видимом спектре.

Отметим, что в работах по двумерной ТСХ [8, 9] нами предложено использовать пластинки уменьшенного размера, поскольку применение уменьшенных по размеру пластин снижает продолжительность эксперимента, повышая экспрессность метода. Поэтому в нашей работе рассмотрено также проведение трехмерной хроматографии на пластинках различного размера, а именно: 5 × 5 см, 7 × 7 см и стандартные 10 × 10 см.

При обсуждении полученных результатов сравнивали время движения ПФ по пластинке и число теоретических тарелок, которое характеризует эффективность.

Таблица 2. Сравнение основных хроматографических характеристик на пластинах различного размера при использовании трехмерной ТСХ

Пластинки	N	N/t	N	N/t	t , мин	
	Смесь I		Смесь II		Смесь I	Смесь II
5 × 5 см	500	16	653	19	32	35
7 × 7 см	998	16	1080	19	62	57
10 × 10 см	739	6	845	8	124	104

Обозначения: $N = \Sigma N_i / i$, где N – среднее значение числа теоретических тарелок, N_i – число теоретических тарелок i -ого пика (хроматографическая зона), i – количество пиков (хроматографических зон); $t = \Sigma t_n / n$, где t – среднее значение продолжительности анализа, t_n – продолжительность n -ого анализа, n – число опытов.

Таблица 3. Сравнение основных хроматографических характеристик при проведении разделения методами *n*-мерной хроматографии

Разделение	<i>x</i>		<i>N</i>				<i>t</i> , мин	
	Смесь I	Смесь II	Смесь I		Смесь II		Смесь I	Смесь II
			<i>N</i>	<i>N/t</i>	<i>N</i>	<i>N/t</i>		
Одномерное	3 из 11	1 из 5	821	26	161	9.5	32	17
Двумерное	6 из 11	3 из 5	1180	27	196	5.6	44	35
Трехмерное	11 из 11	5 из 5	1500	24	277	4.9	62	57

Обозначения: *x* – количество разделенных зон при разделении одной и той же смеси, *N* – число теоретических тарелок (средняя эффективность), *t* – средняя продолжительность анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в настоящем исследовании результаты представлены в табл. 2, 3 и на рис. 3. Полученные результаты позволяют отметить следующие особенности изучаемых процессов в ТСХ:

1) время разделения увеличивается в 1.6–2 раза при увеличении высоты (расстояния) движения фронта на 2 см (т.е. при переходе от пластинки 5 × 5 см, к пластинке 7 × 7 см и затем к пластинке 10 × 10 см). Поэтому применение пластинок 5 × 5 см позволяют реализовать наиболее экспрессный вариант (табл. 2);

2) число теоретических тарелок (*N*) при использовании пластин 7 × 7 см максимально, т.е. эти пластинки обладают максимальной эффективностью разделения. Применение пластинки 7 × 7 см позволяет увеличить эффективность в среднем на 45% (по сравнению с пластинкой 5 × 5 см) и

на 24% (по сравнению с пластинкой 10 × 10 см) (табл. 2)

Поскольку метод трехмерной хроматографии является новым, поэтому представлялось целесообразным сравнить его с методами одномерной и двумерной ТСХ, которые успешно используются в хроматографической практике и являются традиционными. Следует отметить, что разделение проводилось на пластинках 7 × 7 см (табл. 3). Как следует из данных табл. 3, при увеличении числа направлений разделения, увеличивается также число разделенных на пластинке компонентов.

Трехмерная ТСХ оказалась в среднем эффективнее на 26% по сравнению с двумерной и на 40% по сравнению с одномерной хроматографией. Дополнительным фактором увеличения эффективности является то, что элюент многократно пересекает хроматографическую зону, “сжимая” ее в направлении движения элюента. Это

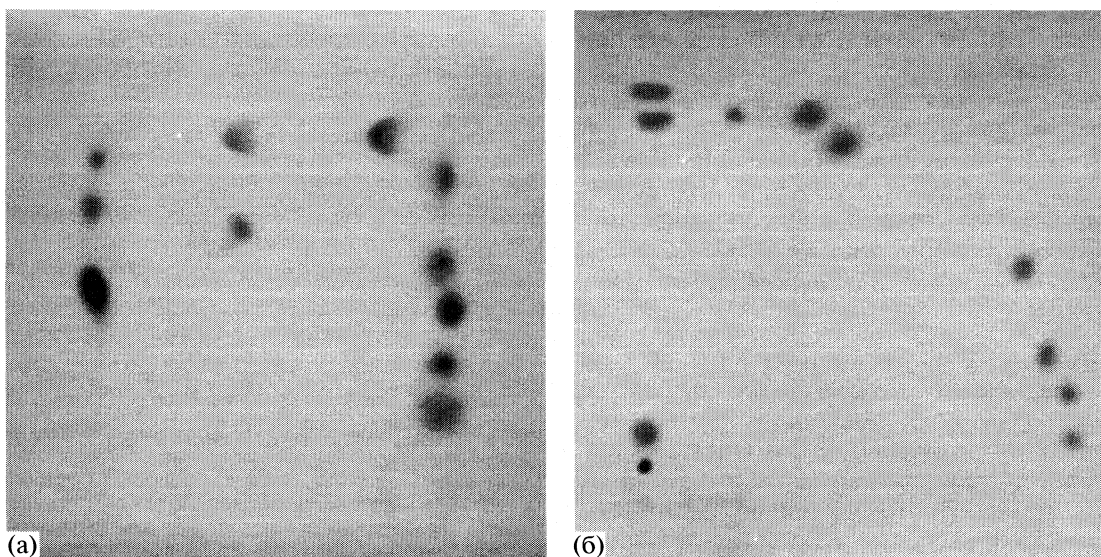


Рис. 3. Реальные трехмерные хроматограммы, полученные при разделении смеси I (а) и смеси II (б).

явление может быть объяснено эффектом известной многократной ТСХ [1, 4, 6].

Естественно, что трехмерная ТСХ (по сравнению с одномерной и двумерной ТСХ) является более продолжительным методом разделения, однако существенное повышение селективности, эффективности и разделения позволяют не обращать внимание на некоторое увеличение продолжительности метода. Кроме того, роль этого «недостатка» можно существенно уменьшить путем использования уменьшенных по размеру пластин для ТСХ.

Таким образом, предложен и экспериментально изучен новый метод высокоэффективной хроматографии — трехмерная ТСХ. Метод трехмерной ТСХ характеризуется следующими особенностями: более высокой эффективностью и селективностью по сравнению с методами двумерной и одномерной ТСХ и возможностью разделять более сложные смеси. Результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать трехмерную ТСХ для практического применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. СПб.: Химиздат, 2005. 232 с.
2. Sherma J., Fried B. (Eds.) Handbook of Thin-Layer Chromatography. N.Y.: M. Dekker, 2000. 1016 p.
3. A Century of Separation Science / Ed. by H.J. Issaq. N.Y.: M. Dekker, 2002. 755 p.
4. Geiss F. Fundamentals of Thin Layer Chromatography. Planar Chromatography. Heidelberg: Huethig Verlag, 1987. 482 p.
5. Nyiredy Sz. (Ed.). Planar Chromatography. A Retrospective View for the Third Millenium. Budapest: Springer Sci. Publ., 2001. 614 p.
6. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2006. 112 с.
7. Hahn-Deinstrop E. Applied Thin-Layer Chromatography. Weinheim. Wiley VCH Verlag, 2007. 314 p.
8. Березкин В.Г., Кормишкина Е.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 497.
9. Березкин В.Г., Третьяков В.Ф., Алию Ауваль // Докл. АН. 2006. Т. 411. № 3. С. 338.
10. Кадек П. Растворители для ВЭЖХ (пер. англ.). М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2006. 704 с.
11. Nyiredy Sz. // Planar Chromatography. A Retrospective View for the Third Millenium / Nyiredy Budapest: Springer Sci. Publ., 2001. P. 103.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.344.012–14:544.351.3:543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2009 г. И. Г. Зенкевич, А. С. Кушакова

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

E-mail: izenkevich@mail15.com

Поступила в редакцию 06.11.2008 г.

Предложен общий метод газохроматографического определения взаимной растворимости ограниченно смешивающихся органических растворителей, который включает последовательное увеличение содержания одного компонента в другом в области ниже предела их взаимной растворимости, определении параметров линейной регрессии $c = aS + b$ (c – концентрация, S – площадь пика) с последующим анализом насыщенных растворов компонентов бинарных систем друг в друге (при $S \approx \text{const}$) и вычислением значения c по полученному уравнению. Для проверки метода использованы известные данные о взаимной растворимости компонентов систем гексан–ацетонитрил и гексан–нитрометан. Впервые охарактеризованы бинарные системы гексан–2,2,2-трифторэтанол и перфтордекалин–ацетонитрил, для второй из которых выявлена аномально низкая взаимная растворимость компонентов.

Современный интерес к бинарным гетерофазным системам органических растворителей в первую очередь обусловлен их применением в хроматографии (так называемый хромато-распределительный метод [1, 2]). Равновесное распределение компонентов образцов между двумя несмешивающимися фазами позволяет в дополнение к хроматографическим индексам удерживания (RI) характеризовать их коэффициентами распределения (K_p).

Коэффициенты распределения, как и другие физико-химические константы, характеризуют конкретные соединения. Для гомологов любых рядов при увеличении числа атомов углерода в молекуле значения K_p и RI изменяются симбатно. Их разность (дифференциальный параметр j), рассматриваемая с соответствующим коэффициентом пропорциональности k , который зависит от химической природы компонентов гетерофазной системы растворителей, обладает постоянством в пределах каждого из гомологических рядов. Следовательно, по значениям j можно осуществлять групповую идентификацию сорбатов (отнесение к соответствующим рядам) [3]:

$$j = kRI - \lg K_p. \quad (1)$$

Наиболее подробно охарактеризованной бинарной гетерофазной системой растворителей является система 1-октанол–вода. Логарифмы значений коэффициентов распределения (P) в этой системе ($\lg P$) в настоящее время рассматривают и как меру гидрофобности органических соединений [4], и даже как одну из характеристик их полярности [5]. Однако в практике газохрома-

тографического исследования наиболее удобными оказались двухфазные системы низкокипящих органических растворителей. Наибольшей “популярностью” пользуется система гексан–ацетонитрил (температуры кипения – 68.7 и 81.6°C). Предлагавшиеся ранее [1, 2] тройные и более сложные двухфазные системы (например, гексан–метанол–вода) не получили распространения из-за значительных вариаций состава сосуществующих фаз в зависимости от количества третьего компонента и, следовательно, меньшей воспроизводимости значений K_p по сравнению с двухкомпонентными системами. Кроме C_6H_{14}/CH_3CN рекомендованы бинарные системы гексан–нитрометан [6] и, предложенные недавно, гептан–2,2,2-трифторэтанол и гептан–1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол [7].

Можно полагать, что одним из важнейших физико-химических свойств гетерофазных систем, определяющим особенности их использования, является взаимная растворимость составляющих их растворителей. Взаимная растворимость неполярного и полярного растворителей влияет на селективность гетерофазной системы по отношению к соединениям разных гомологических рядов и, следовательно, на величину коэффициента k в формуле (1). Так, например, растворимость C_6H_{14} в CH_3CN составляет по данным [3] 13.2 ± 0.7 , а CH_3CN в C_6H_{14} – 2.7 ± 0.2 мас. %, что соответствует среднему значению $k = (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ [3]. Меньшая взаимная растворимость компонентов системы C_6H_{14}/CH_3NO_2 (2.0 ± 0.2 и 1.7 ± 0.3 соответственно) приводит к увеличению значения k

до $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ [6]. И, наконец, система 1-октанол–вода характеризуется минимальной взаимной растворимостью компонентов: для 1- $C_8H_{17}OH$ в воде 0.55 ± 0.03 г/л (0.055 мас. %), а значение для растворимости воды в 1- $C_8H_{17}OH$, рассчитанное рекуррентной аппроксимацией [8] данных для спиртов C_4 – C_7 , составляет ~ 0.09 мас. %. В результате среднее значение k возрастает до $(5.4 \pm 0.8) \times 10^{-3}$ (оценка по данным [3]). Этим же увеличением селективности гетерофазных систем обусловлены и диапазоны измеряемых значений коэффициентов распределения для различных соединений, и даже форма их представления: если при работе с системами C_6H_{14}/CH_3CN , C_6H_{14}/CH_3NO_2 и других используют непосредственно значения K_p , то в системе 1-октанол/вода – их логарифмы, варьирующие в диапазоне $-4 \leq \lg P \leq +8$.

Поскольку перечень гетерофазных систем, рекомендуемых для использования в хромато-распределительном методе, непрерывно расширяется, их характеристика надежными данными по взаимной растворимости компонентов и, соответственно, разработка простого универсального способа решения подобных задач представляются достаточно актуальной. Для относительно давно используемых систем данные по растворимости весьма подробны, хотя упомянутые выше сочетания низкокипящих органических растворителей и не представлены в известном справочнике [9]. Например, база данных Национального института стандартов и технологии (NIST, США) [10] содержит большое число данных по растворимости при разных температурах для бинарных и более сложных систем, включающих ацетонитрил (в том числе, для системы C_6H_{14} – CH_3CN), обсуждаемых в обзорах [11, 12]. В то же время, данные для системы C_6H_{14} – CH_3NO_2 в базе [10] ограничены лишь значениями взаимной растворимости при температурах выше $T_{кип}$ гексана [13]. Эта система достаточно информативно охарактеризована только в работе [6]. Для недавно предложенных гетерофазных систем “гептан–фторсодержащие спирты” определены значения K_p нескольких десятков соединений [7], но сведения о взаимной растворимости компонентов в этой работе отсутствуют.

Для определения взаимной растворимости органических соединений используют разные методы, в том числе спектрофотометрические и титриметрические [10]. Кроме того, для этих целей можно использовать любой из известных способов количественного хроматографического анализа: абсолютной градуировки (I), внешнего стандарта (II), внутреннего стандарта (III), стандартной добавки (IV), и даже внутренней нормализации (V) [14]. Однако многие из них связаны с необходимостью выполнения вспомогательных экспериментальных операций, например, пред-

варительного определения градуировочных коэффициентов (III, V), дополнительной гомогенизацией насыщенных растворов для предотвращения их расслаивания при добавлении стандартов (II, IV) и др. Краткое описание аналитических процедур в оригинальных публикациях показывает, что их выбор не является оптимальным. Например, при определении взаимной растворимости алифатических аминов в воде [15] каждый из слоев дополнительно растворяли в пиридине и анализировали методом внутренней нормализации с использованием предварительно определенных градуировочных коэффициентов. Данные работ [3, 6] получены методом внешнего стандарта, но если концентрация определяемого компонента в растворе превышала его предельную растворимость, такие растворы требовали гомогенизации за счет добавок дополнительных растворителей.

В настоящей работе предлагается метод определения взаимной растворимости ограниченно смешивающихся друг с другом органических растворителей, не требующий никаких дополнительных операций подготовки проб. Рассматриваются полученные с его использованием результаты, касающиеся необходимости дополнительной очистки компонентов используемых гетерофазных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали растворители квалификации “х.ч.”; ацетонитрил (сорт “0” для ВЭЖХ) производства НПК “Криохром”, Санкт-Петербург. Газохроматографическое исследование смесей компонентов бинарных систем органических растворителей проводили на хроматографе Цвет-100 с пламенно-ионизационным детектором с использованием трех насадочных колонок:

I: $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ с 5% SE-30 на Хроматоне N (0.16–0.20 мм);

II: $1.5 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ с 20% Карбовакса 20 М на Хроматоне NAW HNDS (0.20–0.25 мм);

III: $1.5 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ с Порапаком Q (60–80 меш, Supelco, USA).

Условия газохроматографического исследования приведены в табл. 1.

Температура испарителя – 220°C , газ-носитель – азот (30 мл/мин), дозируемые количества образцов – 2 мкл, шкала регистрации сигналов – 100×10^{-10} А. Измерение площадей пиков проводили с помощью интегратора TR2213 (Япония).

Для определения растворимости ограниченно смешивающихся друг с другом органических растворителей при температуре 20°C к известному объему одного из них (2–6 мл, отмеряемому с помощью пипетик на 10 мл), помещенному в закрытый флакон объемом 15 мл, последовательно

Таблица 1. Условия газохроматографического исследования компонентов гетерофазных систем

Система	Колонка	t , °C	RI
CH_3CN в C_6H_{14}	II	70	1002 ± 12
C_6H_{14} в CH_3CN	III	170	420 ± 21
CH_3NO_2 в C_6H_{14}	I	50	531 ± 6
C_6H_{14} в CH_3NO_2	III	170	499 ± 13
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ в C_6H_{14}	I	50	437 ± 7
C_6H_{14} в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	II	70	1175 ± 8
CH_3CN в $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$	II	70	1002 ± 12
$\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ в CH_3CN	II	70	1002 ± 12

Обозначения: RI — индекс удерживания полярного компонента. Индекс удерживания n -гексана по определению равен 600; индекс удерживания перфтордекалина на полярной фазе равен 602 ± 10 .

(шприцем на 10–50 мкл) прибавляли по 5–20 мкл второго растворителя, перемешивали в течение 15–30 с, выдерживали в течение 5–10 мин и анализировали. Измерения площадей пиков добавляемого компонента для каждого из последовательных образцов дублировали 2–4 раза с последующим усреднением. Пересчет объемных долей компонентов в массовые проводили с использованием справочных значений относительных плотностей: $d_4^{20} = 0.659$ (n -гексан), 0.786 (ацетонитрил), 1.137 (нитрометан), 1.384 (2,2,2-трифторэтанол), 1.942 (перфтордекалин).

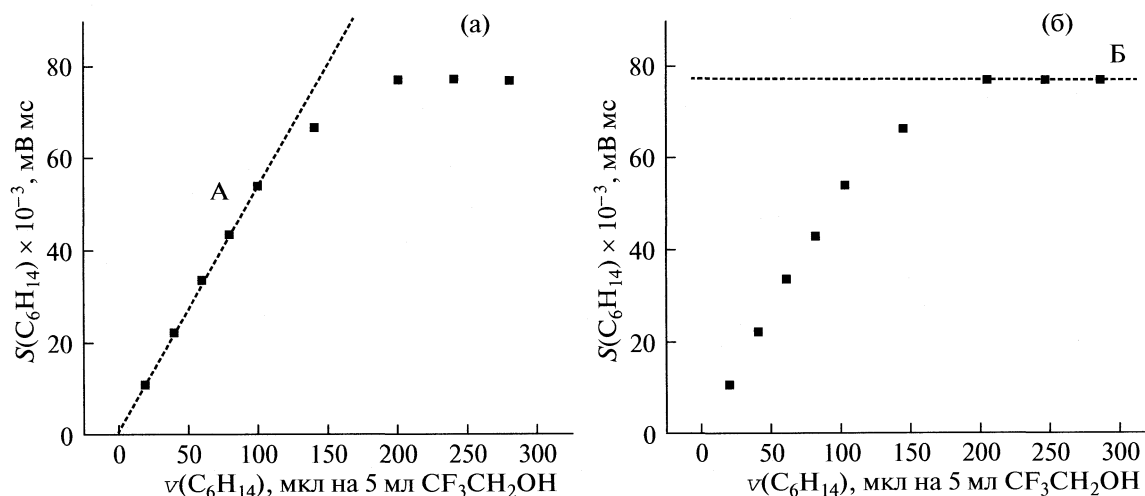
Определение содержания воды в полярных растворителях методом стандартной добавки

проводили на газовом хроматографе GCHF-183 (Германия) с детектором по теплопроводности и колонкой 2 м × 4 мм с полимерным сорбентом Separon BD (0.125–0.200 мм) при температуре 190°C; газ-носитель — водород (30 мл/мин).

Высушивание полярных растворителей до содержания воды <0.01 мас. % (хроматографический контроль) проводили молекулярными ситами NaA (средний диаметр пор 0.4 нм) в течение не менее суток. Сита предварительно прокаливали при температуре 320°C в течение 3 ч. Вычисление параметров линейных регрессий проводили с использованием программного обеспечения Microsoft Excel и Origin (версия 4.1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматриваемый способ определения растворимости ограниченно смешивающихся друг с другом органических растворителей можно считать вариантом известного хроматографического метода абсолютной градуировки [14]. Поскольку взаимная растворимость компонентов систем, предпочтительных для использования в хромато-распределительном методе обычно составляет несколько массовых процентов, последовательное добавление их меньших количеств (ниже предела растворимости), приводит к закономерному увеличению площадей соответствующих хроматографических пиков (S_i) (рисунок а, область А). В настоящей работе начальное соотношение компонентов составляло ~10 мкл на 5 мл, т.е. ~0.2%. Бинарная система растворителей при этом остается гомогенной. Увеличение площадей пиков в области А может быть аппроксимировано линейным регрессионным уравнением, коэффициенты



Зависимость $S(v)$ при определении растворимости n -гексана в $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$: а — область линейного увеличения площадей пиков (участок А); параметры уравнения (3): $a = 0.54 \pm 0.01$, $b = 0.3 \pm 0.7 \approx 0$, $r = 0.9994$, $S_0 = 0.7$; б — область постоянства площадей пиков (расслаивание системы); параметры уравнения (3): $a = -0.0002 \pm 0.0019 \approx 0$, $b = 77.4 \pm 0.5$, $r = -0.1$, среднее значение площадей пиков C_6H_{14} в области Б равно $(77.34 \pm 0.08) \times 10^{-3}$ мВ·мс.

которого вычисляют методом наименьших квадратов:

$$S_i(C) = ac_i + b. \quad (2)$$

Подобная последовательность экспериментальных операций и обработки данных аналогична используемой в методе абсолютной градуировки при том отличии, что измерения проводят не для серии из нескольких градуировочных образцов разного состава, а только для одного, но с последовательно увеличивающейся концентрацией определяемого компонента. Уравнение (2) можно использовать и непосредственно для суммарно добавленных объемов растворителя, v_i (без пересчета в его концентрацию в полученном растворе), т.е. $S_i(v) = av_i + b$.

После достижения предела растворимости характеризваемого компонента, его дальнейшее добавление к образцу уже не приводит к увеличению площадей пиков (область Б). При этом коэффициент a уравнения (2) становится равным нулю, а $S_i = b \approx \text{const}$, что соответствует расслаиванию бинарной системы, визуальным признаком которого можно считать появление быстро исчезающей опалесценции раствора (за счет образования эмульсии) при его интенсивном перемешивании. При определении растворимости полярных растворителей в неполярных для более отчетливой визуализации момента появления второго слоя (при необходимости) можно рекомендовать добавку к образцу минимальных количеств любого окрашенного индикатора, хорошо растворимого в полярном компоненте. Для нескольких значений площадей пиков $S_i \approx \text{const}$ проводят стандартную статистическую обработку, включающую расчет среднего значения ($S_{\text{средн}}$) и его стандартного отклонения (s_s). Требуемое значение предельной концентрации (растворимости) вычисляют по соотношению $c = (S_{\text{средн}} - b)/a$.

Как на участке линейного увеличения площадей пиков (А), так и в области их постоянства (Б) иногда может наблюдаться регистрация аномальных значений площадей пиков (выбросов). В ходе работы показано, что основными причинами этого являются либо недостаточно интенсивное перемешивание смесей (в области А), либо недостаточное для расслаивания возможных эмульсий время до анализа (в области Б). Приведенные в экспериментальной части окончательные рекомендации позволяют практически полностью устранить появление подобных выбросов. Тем не менее, для снижения неопределенности получаемых результатов к значениям площадей пиков в области Б можно применять алгоритм сглаживания, предложенный в работе [16]. Пары значений S_i с наибольшими отклонениями противоположных знаков от средних величин заменяют их средними арифметическими значениями, т.е. $S_j = (S_{i1} + S_{i2})/2$; анало-

гичную операцию проводят с соответствующими концентрациями, $c_j = (c_{i1} + c_{i2})/2$. Поскольку число выбросов в рассматриваемом способе хроматографических определений невелико и причины их появления известны, то для каждого набора данных достаточно не более одно–двукратного применения такой математической процедуры.

Минимальный предел растворимости органических соединений, устанавливаемый рассматриваемым способом, обусловлен необходимостью получить на участке А хотя бы две–три точки для определения параметров линейной регрессии. Если этот диапазон соответствует объемам компонентов $\sim 10\text{--}20$ мкл на 10 мл, то это дает оценку нижнего предела определений 0.1–0.2%. Рассматриваемый способ не рекомендуется для определения растворимости органических соединений в воде, поскольку поверхностное натяжение воды значительно выше, чем у органических растворителей [72.75 мН/м при 20°C; ср. с 29.1 (CH₃CN), 37.0 (CH₃NO₂) или 18.4 (C₆H₁₄)], что может проявляться в образовании трудно расслаивающихся эмульсий и искажении результатов определений. Однако для определения растворимости летучих веществ в воде известен иной способ, основанный на принципах парового анализа [17], который, в свою очередь, не применим для комбинаций двух летучих растворителей.

Графическая иллюстрация типичного вида зависимости $S(v)$, приведена на рисунке на примере определения растворимости *n*-гексана в 2,2,2-трифторэтаноле. Среднее значение площадей пиков гексана на участке (Б) равно $S_{\text{max}} = (77.34 \pm 0.08) \times 10^{-3}$ мВ мс, что с использованием коэффициентов линейной регрессии для участка (А) ($a = 0.54 \pm 0.01$, $b = 0.3 \pm 0.7$) и относительных плотностей компонентов системы позволяет определить значения как массо–объемной (18.8 ± 0.4 мг/мл), так и массовой (1.36 ± 0.03 мас. %) растворимости

$$v_{\text{max}} = (S_{\text{max}} - b)/a,$$

$$c_{\text{max}} = v_{\text{max}}(d_4^{20})_1 / V(d_4^{20})_2,$$

где v_{max} – предельный объем компонента 1, растворяющийся в компоненте 2, V – объем компонента 2, $(d_4^{20})_1$ и $(d_4^{20})_2$ – относительные плотности обоих компонентов.

Соотношение для оценки относительной погрешности результатов можно получить дифференцированием формулы для v_{max} :

$$\delta v_{\text{max}} = \delta c \approx \approx (1/a)[s_a^2 + (s_s/v_{\text{max}})^2 + (s_b/v_{\text{max}})^2]^{1/2}. \quad (3)$$

Такая оценка для приведенного примера (рисунки) составляет 2.1%. При этом наибольший

Таблица 2. Взаимная растворимость (мас. %) компонентов гетерофазных систем органических растворителей

Система	I	II
C ₆ H ₁₄ /CH ₃ CN	3.0 ± 0.2*	13.5 ± 0.8*
	2.7 ± 0.2 [3]	13.2 ± 0.7 [3]
	2.6 ± 0.6 [10]	10.7 ± 1.2 [10]
C ₆ H ₁₄ /CH ₃ NO ₂	2.40 ± 0.05*	1.93 ± 0.09*
	1.7 ± 0.3 [6]	2.0 ± 0.2 [6]
C ₆ H ₁₄ /CF ₃ CH ₂ OH	2.7 ± 0.1*	1.36 ± 0.03*
C ₁₀ F ₁₈ /CH ₃ CN	<0.03*	<0.2*

Обозначения: I – растворимость полярного компонента в неполярном, II – неполярного компонента в полярном; звездочкой отмечены значения, определенные в настоящей работе.

вклад в суммарную погрешность результатов, фактически получаемых экстраполяцией, закономерно вносит первое слагаемое, соответствующее относительной погрешности коэффициентов a линейной регрессии (2).

Данные по взаимной растворимости компонентов всех охарактеризованных бинарных систем приведены в табл. 2. Часть из них (для систем C₆H₁₄/CH₃CN и C₆H₁₄/CH₃NO₂) сопоставлена с ранее известными литературными данными [3, 6, 10], что подтверждает их удовлетворительное соответствие. При этом сводка литературных данных для системы C₆H₁₄–CH₃CN, представленная в базе [10], относится к разным температурам, что требует их дополнительной обработки. В результате для температурной зависимости массовой доли CH₃CN в фазе C₆H₁₄ (y , %) получаем следующее регрессионное уравнение (t , °C)

$$y = (0.15 \pm 0.01)t - (0.4 \pm 0.4), \\ r = 0.960, \quad S_0 = 0.6,$$

а для массовой доли CH₃CN в фазе CH₃CN:

$$y = (-0.29 \pm 0.03)t + (95.1 \pm 0.9), \\ r = -0.959, \quad S_0 = 1.1.$$

В соответствии с этими уравнениями растворимость CH₃CN в C₆H₁₄ при $t = 20^\circ\text{C}$ составляет 2.6 ± 0.6 мас. %, а C₆H₁₄ в CH₃CN – $(100 - 89.3) = 1.7 \pm 1.2$ мас. %. Можно заметить, что относительные стандартные отклонения таких данных выше, чем определенных методом, обсуждаемым в настоящей работе. Из этих же уравнений следует, что температурная зависимость взаимной растворимости компонентов системы C₆H₁₄–CH₃CN составляет ~0.2–0.3 мас. % на 1°C. Таким образом, для этой системы данные разных источников, в целом, согласуются между собой, но, тем не менее, демонстрируют заметные отличия. Колебания температуры измерений в относительно не-

больших пределах не могут являться главным источником таких погрешностей, следовательно, причины межлабораторного разброса требуют специального обсуждения.

Присутствие возможных примесей в неполярных растворителях (в том числе C₆H₁₄), как правило, легко выявляется при их газохроматографическом анализе. Что же касается полярных растворителей, то они могут содержать заметные количества воды, содержание которой в препаратах квалификации “х.ч.” обычно не контролируют. Этот компонент не детектируется пламенно-ионизационными детекторами и его определение возможно только с помощью детектора по теплопроводности. Начальное содержание воды в используемых в настоящей работе полярных растворителях составляло 0.5 мас. % (CH₃CN), 1.1% (CH₃NO₂) и 0.18% (CF₃CH₂OH). Такое содержание воды практически не сказывается на растворимости полярных компонентов в неполярных, но может существенно уменьшать растворимость неполярных компонентов в полярных, поскольку их концентрации сравнимы с содержанием воды. Именно наличием неконтролируемых примесей воды можно объяснить несоответствие значений растворимости *n*-гексана в ацетонитриле, полученных в работе [3] (13.2 ± 0.7 мас. %) и оцененных по базе данных [10] (10.7 ± 1.2 мас. %). Как следствие этого же, наличие примесей воды в полярных компонентах бинарных систем проявляется в существенном уменьшении абсолютных значений коэффициентов распределения (K_p) и, в целом, снижении их воспроизводимости.

По указанным причинам при характеристике систем C₆H₁₄–CH₃CN и C₆H₁₄–CH₃NO₂ в работах [3, 6] полярные растворители предварительно высушивали безводным MgSO₄, а в настоящей работе – молекулярными ситами, что обеспечивает уменьшение содержания воды до менее чем 0.01 мас. %. Рекомендующий в органической химии стандартный способ очистки ацетонитрила перегонкой над пентаоксидом фосфора также позволяет полностью удалить примеси воды в этом растворителе [18].

Однако, как ни парадоксально, если судить по большинству оригинальных публикаций, контроль (и, при необходимости, дополнительную осушку) содержания воды в полярных растворителях, как используемых в хромато-распределительном методе, так и при определении растворимости, проводят крайне редко. Более того, при работе с некоторыми полярными органическими растворителями следует считаться с возможностью присутствия в них и других, трудно детектируемых примесей, что ранее [10] практически не принимали во внимание. К сожалению, в первую очередь это относится к часто используемому ацетонитрилу. Растворимость гексана в одном из имевшихся в распоряжении авторов образцов

CH₃CN (квалификация «для хроматографии, «х.ч.»», ТУ 6-09-4326-76) даже после его высушивания молекулярными ситами оказалась аномально низкой, что могло быть обусловлено только присутствием дополнительных полярных компонентов.

В спектре ПМР этого образца ацетонитрила ($\delta = 2.32$ м.д., с., CH₃) зарегистрирован минорный сигнал с $\delta = 2.50$ м.д., (с), разность химического сдвига которого относительно сигнала протонов группы CH₃ в молекуле ацетонитрила соответствует ацетамиду, CH₃CONH₂, (оценка содержания около 1.7%). Даже меньшее количество такого полярного соединения (диэлектрическая проницаемость (ϵ) 59, дипольный момент (μ) 3.7 D), содержащего два активных атома водорода в молекуле, способно существенно исказить как растворимость различных соединений в CH₃CN (табл. 3), так и коэффициенты распределения сорбатов в гетерофазных системах, включающих этот растворитель. Иные полярные компоненты бинарных гетерофазных систем (CH₃NO₂, CF₃CH₂OH), рекомендованные для использования в хромато-распределительном методе, по своей химической природе не могут содержать подобных примесей (продуктов присоединения воды), что и объясняет преимущества их использования. С другой стороны, определение коэффициентов распределения триметилсилильных производных соединений с активными атомами водорода возможно только в системах содержащих ацетонитрил [19]. 2,2,2-Трифторэтанол содержит гидроксильную группу в молекуле и, следовательно, взаимодействует с силилирующими реагентами, так же как и нитрометан, который может образовывать триметилсилильное производное *аци*-формы CH₂=N(O)–O–Si(CH₃)₃ [20].

Применение рассматриваемого метода для характеристики системы перфтордекалин – ацетонитрил свидетельствует о ее уникальных свойствах по сравнению с ранее известными бинарными гетерофазными системами органических растворителей. Взаимная растворимость образующих ее компонентов настолько низка, что, даже при добавлении всего 5 мкл одного из них к 6 мл второго, участки А линейного увеличения площади пиков для зависимостей $S(\nu)$ вообще не удается зарегистрировать. В результате расчет параметров линейной регрессии (2) оказывается невозможным, что приводит к представлению данных по растворимости в виде неравенств. Например, растворимость перфтордекалина в ацетонитриле составляет не более 0.2%, а ацетонитрила в перфтордекалине – не более 0.03% масс. Необычные свойства этой системы обуславливают актуальность оценки ее применимости в хромато-распределительном методе.

Таким образом, предлагаемый способ определения взаимной растворимости органических

Таблица 3. Влияние примесей в полярном растворителе (CH₃CN) на растворимость в нем неполярного компонента (C₆H₁₄)

Примесь	<i>c</i> , мас. %	<i>S</i> , мас. %
Вода	<0.01	13.5 ± 0.8
Вода	0.5	8.9 ± 0.6
Ацетамид	1.7	4.4

Обозначения: *c* – содержание, *S* – растворимость. В случае ацетамида оценку погрешности определения не проводили.

растворителей обеспечивает не только большую точность результатов по сравнению с ранее известными данными, но и возможность контроля их правильности по характерному виду зависимостей $S(\nu)$. Его использование позволило выявить аномально низкую взаимную растворимость компонентов системы перфтордекалин-ацетонитрил, что делает перспективным определение коэффициентов распределения различных органических соединений в этой системе. Однако следует подчеркнуть, что данные по растворимости неполярных соединений в полярных, полученные с помощью как этого, так и других методов, могут быть искажены за счет присутствия примесей воды или других веществ в полярных растворителях, что, следовательно, требует их контроля и, при необходимости, очистки.

Авторы выражают благодарность А.А. Бушуевой (СПбГУ) за получение предварительных данных по взаимной растворимости перфтордекалина и ацетонитрила и С.И. Селиванову (СПбГУ) за регистрацию спектра ПМР образца ацетонитрила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bowman M.C., Berosa M. // J. Ass. Offci. Anal. Chem. 1965. V. 48. № 5. P. 943.
2. Березкин В.Г., Лоцилова В.Д., Панков А.Г., Ягдовский В.Д. Хромато-распределительный метод. М.: Наука, 1976. 112 с.
3. Зенкевич И.Г., Васильев А.В. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 3. С. 473.
4. Leo A., Hansch C., Eikins D. // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 6. P. 525.
5. Hankemeier T. // Abstr. 11th International Congress "Phytopharm 2007". Leiden. Netherlands. June 27–30. 2007. P. 20.
6. Зенкевич И.Г., Цибульская И.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 341.
7. Quan J., Poole C.F. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1143. P. 276.
8. Зенкевич И.Г. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 807.
9. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. // Справочник по растворимости. М.; Л.: Изд-во АН СССР. Т. 1. Кн. 1, 1961. 961 с.; Т. 1. Кн. 2, 1962. 502 с.

10. <http://sdata.nist.gov/solubility> (октябрь 2008).
11. *Sazonov V.P., Shaw D.G., Skrzecz A., Lisov N.I., Sazonov N.V.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 4. P. 989.
12. *Sazonov V.P., Shaw D.G., Skrzecz A., Lisov N.I., Sazonov N.V.* // Ibid. Data. 2007. V. 36. № 3. P. 733.
13. *Sazonov N.V., Sazonov V.P., Dolgoplova A.A.* // Abstr. X International Conference on the Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. Suzdal, Russia, July 1–6, 2007. V. 1. Rep. № S3/84. P. 270.
14. *Новак Й.* Количественный анализ методом газовой хроматографии / Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 180 с.
15. *Stephenson R.M.* // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. P. 625.
16. *Zenkevich I.G., Loik N.D., Kresse H.* // Abstr 4th International Symposium on Computer Application and Chemometrics, SCAC-2008. Balatonalmadi, Hungary, Sept. 1–5, 2008. P. 12.
17. *Виттенберг А.Г.* // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. Вып. 2. С. 241.
18. Органикум. Практикум по органической химии / Пер. с нем. Т. 2. М.: Мир, 1979. С. 356.
19. *Isidorov V.A., Kotowska U., Vinogorova V.T.* // Anal. Sci. 2005. V. 21. № 12. P. 1483.
20. *Zenkevich I.G.* Hydroxycompounds. Derivatization for GC Analysis // Encyclopedia of Chromatography / Ed. By J. Cazes. 2nd Edn. N.Y.: Taylor & Francis, 2005. P. 809.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:532.14

ИЗОТЕРМЫ ПРОНИЦАЕМОСТИ БИНАРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2009 г. О. Б. Рудаков*, Л. В. Рудакова**, Е. А. Подолина*, Л. Г. Барсукова*

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

**Воронежская государственная медицинская академия

E-mail: robi@vmail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2008 г.

Рассчитаны изотермы проницаемости ψ для восьми бинарных систем растворителей, применяемых в качестве подвижных фаз в жидкостной хроматографии. Для описания зависимостей коэффициентов проницаемости бинарных смесей от объемной доли более активного растворителя предложены модифицированные полиномиальные функции, в которых часть эмпирических коэффициентов заменена коэффициентами проницаемости чистых растворителей.

Данные по поверхностному натяжению и вязкости в планарной жидкостной хроматографии используют для изучения зависимостей постоянной потока χ от коэффициента проницаемости, представляющего собой частное σ/η .

$$\chi = 2k_0 d_p (\sigma/\eta), \quad (1)$$

где k_0 — параметр проницаемости, зависящий от структуры внешних пор, d_p — диаметр частиц сорбента, σ — поверхностное натяжение, η — вязкость растворителя, использованного в качестве подвижной фазы (ПФ) [1]. Величина $\psi = \sigma/\eta$, названная Ф. Гейссом “коэффициентом проницаемости”, имеет размерность м/с и характеризует постоянную потока жидкости через капилляр. Он позволяет прогнозировать расстояния, проходимые фронтом конкретного растворителя за определенное время в планарной жидкостной хроматографии (бумажной или тонкослойной) в конкретном пористом слое. Постоянная потока χ опытным путем находится из линейной зависимости $R_f^2 = \chi t$, где R_f — расстояние от линии погружения до линии фронта, t — период времени, отсчитываемый с начала элюирования. Если значение χ определено экспериментально, а σ и η растворителя известны, в этом случае может быть рассчитано произведение $k_0 d_p$. Гейссом в работе [1] дано подробное разъяснение уравнения (1) и рассмотрены экспериментальные зависимости между величинами постоянной потока χ и коэффициентом проницаемости ψ для серии из 37 индивидуальных растворителей, применяемых в тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагеле. Данные по величинам ψ смешанных растворителей в доступной литературе не обсуждались. Цель работы — проанализировать влияние объемной доли модификаторов на величину коэффициента проницаемости ψ в ряде бинарных смесей

растворителей, применяемых в качестве нормальных и обращенных ПФ.

Поверхностное натяжение смешанных растворителей, в частности, бинарных ПФ для жидкостной хроматографии, как показал анализ данных [2, 3], зависит от состава не линейно, проявляя в большей или меньшей степени отклонения от аддитивности — от долей до десятков процентов. Зависимости $\sigma_{12} = f(\varphi_2)$, где σ_{12} — поверхностное натяжение бинарной ПФ, а φ_2 — объемная доля более активного растворителя (модификатора), имеют чаще всего вид вогнутой или выпуклой кривой, некоторые изотермы имеют минимум или максимум.

Компьютерный анализ, выполненный в [2], показал, что изотермы поверхностного натяжения бинарных систем $\sigma_{12} = f(\varphi_2)$ адекватно описы-

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (2) для изотерм поверхностного натяжения σ_{12} (мН/м) для бинарных смесей растворителей при 298 К

Бинарная система	σ_1	σ_2	$-A$	B
Гексан—ацетон	17.99	23.40	0.018	0.749
Гексан—изопропанол	17.99	16.98	0.529	1.156
Гексан—хлороформ	17.99	24.15	0.098	1.735
Гексан—этанол	17.99	18.85	0.195	0.868
Вода—ацетонитрил	71.76	27.86	2.690	5.905
Вода—изопропанол	71.76	16.98	3.491	12.625
Вода—метанол	71.76	22.12	2.245	5.625
Вода—этанол	71.76	18.85	3.021	9.265

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (3) для изотерм вязкости η_{12} (мПа с) от φ_2 для бинарных смесей растворителей при 298 К

Бинарная система	η_1	η_2	A	B
Гексан—ацетон	0.299	0.304	19.53	0.11
Гексан—изопропанол	0.299	2.058	−1.68	0.75
Гексан—хлороформ	0.299	0.540	1.07	−0.50
Гексан—этанол	0.299	1.078	−1.17	0.47
Вода—ацетонитрил	0.894	0.340	−1.16	1.60
Вода—изопропанол	0.894	2.058	−1.72	2.02
Вода—метанол	0.894	0.546	−2.13	1.66
Вода—этанол	0.894	1.078	−2.42	2.32

Таблица 3. Поверхностное натяжение σ_{12} (мН/м) бинарных систем вода — модификатор при 298 К

φ_2	σ_{12}	φ_2	σ_{12}
Вода—ацетонитрил		Вода—изопропанол	
0	71.76	0	71.76
0.308	34.56	0.312	25.37
0.510	31.00	0.515	21.38
0.709	28.95	0.715	20.91
1	27.86	1	16.98

Таблица 4. Плотность ρ_{12} (кг/м³) и вязкость η_{12} (мПа с) бинарных систем вода—модификатор при 298 К

φ_2	ρ_{12}	η_{12}	φ_2	ρ_{12}	η_{12}
Вода—ацетонитрил			Вода—изопропанол		
0	0.9985	0.8940	0	0.9985	0.8940
0.103	0.9832	0.9591	0.105	0.9980	1.3364
0.206	0.9684	0.9733	0.209	0.9724	1.6882
0.409	0.9285	0.9058	0.414	0.9419	2.5606
0.510	0.9065	0.8575	0.515	0.9210	2.8026
0.610	0.8806	0.7202	0.616	0.8980	2.8810
0.709	0.8555	0.6407	0.715	0.8483	2.6704
0.808	0.8287	0.4828	0.813	0.8215	2.4293
1	0.7787	0.3401	1	0.7857	2.0580

ваются модифицированным полиномом третьей степени (табл. 1):

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + A\sigma_1\varphi_2 + (B\sigma_2 - A\sigma_1 - \sigma_1)\varphi_2^2 + (\sigma_2 - B\sigma_2)\varphi_2^3, \quad (2)$$

где A и B — эмпирические коэффициенты. Для уравнения (2) введены граничные условия: при $\varphi_2 = 0$ или 1 значения σ_{12} равны поверхностному натяжению исходных растворителей. Такие усло-

вия позволяют уменьшить число эмпирических коэффициентов с неявным физическим смыслом.

Для изотерм вязкости бинарных ПФ также типичны отклонения от аддитивности, особенно сильно выраженные для смесей воды с гидрофильными растворителями. Эти изотермы носят несколько иной характер, чем изотермы поверхностного натяжения, они с высокой степенью аппроксимации описываются четырех параметрическими рациональными функциями, в которых два коэффициента характеризуют вязкость разбавителя η_1 и модификатора η_2 , а два коэффициента — эмпирические (табл. 2) [3]:

$$\eta_{12} = \{\eta_1 + [\eta_2(1 + A + B) - \eta_1]\varphi_2\} / (1 + A\varphi_2 + B\varphi_2^2), \quad (3)$$

где η_{12} — коэффициент динамической вязкости смеси, φ_2 — объемная доля модификатора, A и B — эмпирические коэффициенты, характеризующие взаимодействие компонентов смеси, при $\varphi_2 = 0$ величина $\eta_{12} = \eta_1$, а при $\varphi_2 = 1$ величина $\eta_{12} = \eta_2$.

Экспериментальные значения σ_{12} и η_{12} взяты из [1–5] или получены при выполнении данной работы (табл. 3, 4). Органические растворители, использованные для эксперимента, имели квалификацию “х. ч.”, вода — дистиллированная. При необходимости концентрацию модификатора в смеси пересчитывали из мольной доли x_2 в объемную долю φ_2 с учетом эффекта сжатия или расширения объема смеси по соотношению:

$$\varphi_2 = \frac{\rho_{12}}{\rho_2 \{1 + [(1 - x_2)/x_2]M_1/M_2\}}, \quad (4)$$

где x_2 — мольная доля модификатора, M_1 и M_2 — молекулярные массы разбавителя и модификатора, ρ_{12} и ρ_2 — плотности смешанной жидкости и модификатора.

Плотности смесей ρ_{12} определили по данным из [1–6] или экспериментально (табл. 4).

Вариативность степени чистоты органических растворителей, в зависимости от способа получения, партии, методов очистки и методов контроля чистоты, приводит к тому, что физико-химические параметры, найденные в разных лабораториях различными методами, могут отличаться друг от друга на несколько процентов, о чем свидетельствует анализ литературных данных [1–7]. Обсуждая состояние вопроса и перспективы определения степени чистоты органических соединений [8], известный ученый И.А. Ревельский считает практически все результаты определения физико-химических параметров индивидуальных, а тем более смешанных растворителей заведомо неверными, так как при их нахождении не учитывается наличие не обнаруженных или неизвестных примесей. Например, в любом органическом растворителе есть хотя бы следы влаги. Во время элюирования через слой сорбента, кото-

рый был хотя бы один раз в эксплуатации, мы также будет иметь дело с подвижной фазой, в которую попадет вода из неподвижной фазы.

Таким образом, эта проблема, безусловно, существует. Однако в наших исследованиях мы исходим из того, что в практической работе хроматографисты имеют дело не с идеальными (абсолютно чистыми) растворителями, а с “реальными” смесями. Иметь информацию о том, как изменяются их физико-химические свойства от состава основных компонентов, даже не зная эффекта минорных примесей, все же необходимо, полагая, что “истина где-то рядом”.

Так как значения φ_2 бинарных смесей, для которых в литературных источниках указаны экспериментальные точки σ_{12} и η_{12} , зачастую не совпадали, расчеты $\psi_{12} = \sigma_{12}/\eta_{12}$ проводили делением значений, найденных при одинаковых φ_2 интерполяцией из соответствующих эмпирических уравнений (2) и (3) для конкретных бинарных систем. Результаты оптимизационных компьютерных исследований показали, что коэффициент проницаемости ψ_{12} для всех выбранных бинарных систем, аналогично зависимостям $\sigma_{12} = f(\varphi_2)$, хорошо аппроксимируется модифицированным полиномом третьей степени:

$$\psi_{12} = \psi_1 + A\psi_1\varphi_2 + (B\psi_2 - A\psi_1 - \psi_1)\varphi_2^2 + (\psi_2 - B\psi_2)\varphi_2^3, \quad (5)$$

где A и B — эмпирические коэффициенты (табл. 5). На рис. 1 и 2 представлены рассчитан-

Таблица 5. Коэффициенты уравнения (3) для изотерм проницаемости ψ_{12} (м/с) бинарных ПФ при 298 К

Бинарная система	ψ_1	ψ_2	$-A$	B
Гексан—ацетон	60.17	76.97	0.95	1.04
Гексан—изопропанол	60.17	8.25	1.45	−0.88
Гексан—хлороформ	60.17	44.72	1.18	1.83
Гексан—этанол	60.17	17.49	1.44	1.55
Вода—ацетонитрил	80.27	81.94	3.09	2.58
Вода—изопропанол	80.27	8.25	4.89	39.45
Вода—метанол	80.63	40.51	3.19	3.23
Вода—этанол	80.63	17.49	4.41	15.37

ные зависимости $\psi_{12} = f(\varphi_2)$. Очевидно, что для зависимостей, полученных на основе экспериментальных данных по поверхностному натяжению и вязкости бинарных смесей, совершенно непригодны аддитивные формулы расчета $\psi_{12} = \psi_2\varphi_2 + \psi_1(1 - \varphi_2)$. Этот вывод в первую очередь касается водно-органических бинарных ПФ, применяемых в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии. Как видно из рис. 2, величины φ_{12} существенно падают в интервале $\varphi_2 = 0-0.40$. Если для смеси вода — ацетонитрил при $\varphi_2 > 0.40$ проницаемость снова возрастает, проходя через минимум, то для водно-спиртовых смесей с высоким содержанием спирта проницаемость остается в 3–9 раз ниже, чем для чистой воды.

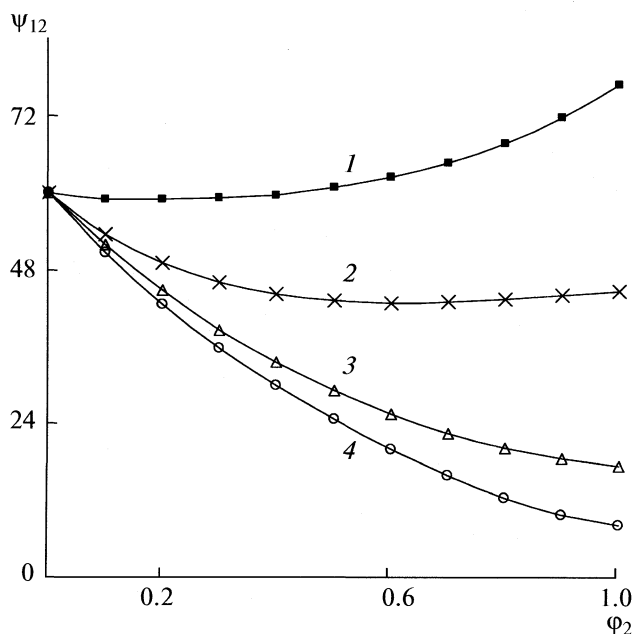


Рис. 1. Зависимости коэффициентов проницаемости ψ_{12} (м/с) нормально-фазовых бинарных систем гексан—модификатор от объемной доли модификатора φ_2 : 1 — ацетон, 2 — хлороформ, 3 — этанол, 4 — изопропанол.

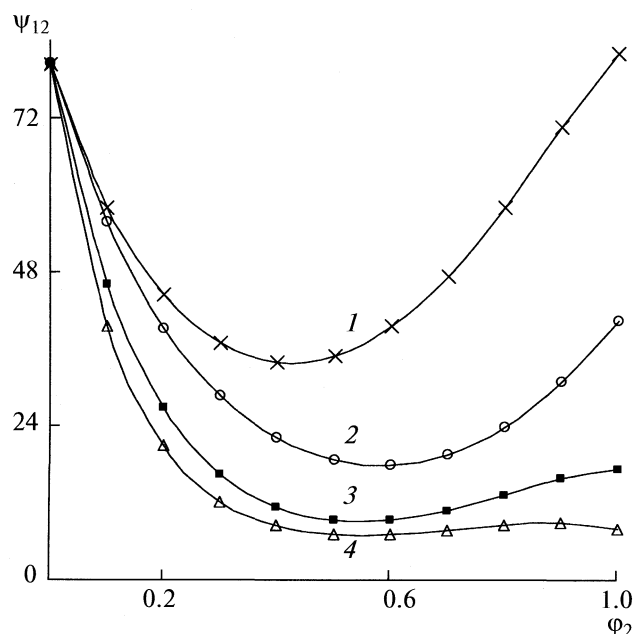


Рис. 2. Зависимости коэффициентов проницаемости ψ_{12} (м/с) обращенно-фазовых бинарных систем вода—модификатор от объемной доли модификатора φ_2 : 1 — ацетонитрил, 2 — метанол, 3 — этанол, 4 — изопропанол.

Таким образом, нормально-фазовые ПФ на основе гексана с незначительным содержанием полярного модификатора ($\phi_2 = 0.01-0.1$), наиболее часто применяемые в ТСХ, имеют высокую проницаемость, что в конечном итоге сокращает время хроматографического разделения сорбатов. В то время как водно-спиртовые ПФ с $\phi_2 = 0.40-0.80$, пригодные для обращенных вариантов ТСХ, имеют слишком низкую проницаемость, для этого варианта хроматографии предпочтительнее по рассматриваемому параметру выглядят водно-ацетонитрильные ПФ.

Полученные результаты расширяют базу научных данных по физико-химическим свойствам хроматографических подвижных фаз, они могут быть использованы в экспертной системе [9], предназначенной для оптимизации, оценки или сопоставления качества жидкостнохроматографических методик разделения, в основу которой положено нахождение оптимального решения по обобщенной целевой функции, найденной редукцией нескольких частных функций, описывающих изменения физико-химических и технических характеристик бинарных растворителей, в том числе изотерм, в широком интервале объемных долей модификаторов. Выведенные уравнения с оптимизированными эмпирическими коэффициентами позволяют прогнозировать вели-

чину проницаемости рассмотренных смесей при произвольном составе компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография). М.: Мир, 1999. Т. 1. 405 с.
2. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справ. Л.: Химия, 1988. 688 с.
3. Рудаков О.Б., Беляев Д.С., Хорохордина Е.А., Подолина Е.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 438.
4. Рудаков О.Б., Соколов М.И., Селеменев В.Ф. // Там же. 1999. Т. 73. № 9. С. 1650.
5. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Л.: Химия, 1969. Т. 1. 640 с.
6. Рудаков О.Б., Соколов М.И., Рудакова Л.В. // Журн. физ. химии. 1999, Т. 73. № 7. С. 1303.
7. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. // Там же. 1999. Т. 73. № 12. С. 2233.
8. Ревельский И.А., Капинус Е.Н., Федосеева М.В., Ревельский А.И. // Тез. Всерос. симп. "Хроматография и хромато-масс-спектрометрия". 14–18 апр. 2008/ Москва–Клязьма. М.: Граница, С. 48.
9. Рудаков О.Б., Востров И.А., Филиппов А.А. и др. Спутник хроматографа. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 539.1.08:543.429.22:544.6.076.2

ЭЛЕКТРОХИМИЯ НИТРОНИЛ- И ИМИНОНИТРОКСИЛОВ

© 2009 г. Ю. Г. Будникова*, Т. В. Грязнова*, М. К. Кадилов*, Е. В. Третьяков**, К. В. Холин*,
В. И. Овчаренко**, Р. З. Сагдеев**, О. Г. Сняшин*

*Российская академия наук, Казанский научный центр,

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

**Сибирское отделение, Международный томографический центр, Новосибирск

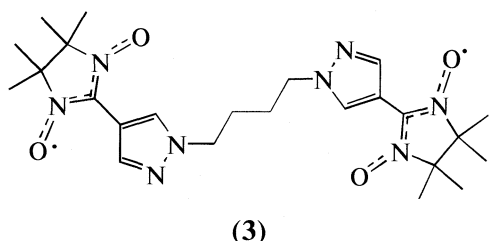
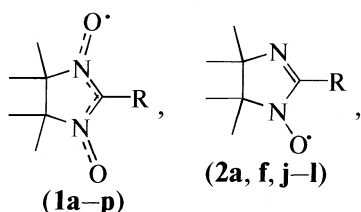
E-mail: oleg@iopc. kns.ru

Поступила в редакцию 27.03.2009 г.

Методом классической циклической вольтамперометрии определены окислительно-восстановительные потенциалы широкой группы азотилзамещенных нитронил- и иминонитроксидов. Сделаны обобщающие выводы по группе этих соединений, подчеркнуты их особенности в сопоставлении с метил-, фенил-, иодо- и цианозамещенными нитронилнитроксидами.

Интерес к стабильным нитронил- (NN) и иминонитроксидам (IN) [1–3] растет в связи с их активным использованием в дизайне магнетиков на молекулярной основе [4–6], парамагнитных материалов с гигантской термострикцией [7, 8] и новых контрастных средств для магнитно-резонансной томографии [9]. Оценка потенциальных возможностей применения какой-либо группы NN или IN для решения определенной задачи изначально базируется на физико-химических характеристиках, присущих природе данных соединений. К их числу для кинетически устойчивых NN или IN относятся окислительно-восстановительные (ox-red) свойства радикалов [10–21]. Поскольку NN или IN представляют собой соединения с открытыми электронными оболочками и расположены на диаграмме Латимера между соответствующими гидроксилaminaми (сильными восстановителями) и оксоомониевыми солями (сильными окислителями), то для них электрохимическая паспортизация особенно важна. Она во многом предопределяет не только круг возможных функциональных групп, вводимых в молекулу нитроксила и допускающих их взаимное сосуществование, но и круг реагентов, которые следует вводить в реакцию с нитроксидами для инициирования ox-red-процессов или, наоборот, для их предотвращения.

В настоящей работе методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) проведено исследование электрохимических свойств большой специально подобранной группы NN и IN:



структуры R приведены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитронил- и иминонитроксины **1a**, **1f**, **2f** [22], **1b**, **1c** [23], **1d**, **1e**, **1k**, **1l** [24], **1h** [25], **1g** [26], **1i** [27], **1j**, **2j** [28], **1m**, **1n** [29], **1o** [30], **1p** [31], **2a** [32], **3** [33] синтезировали по известным методикам. Иминонитроксины **2k**, **2l** получали путем восстановления соответствующих **1k**, **1l** в системе тиомочевина–MeOH.

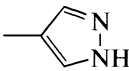
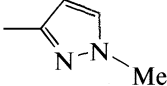
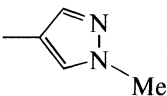
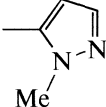
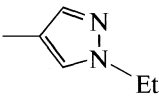
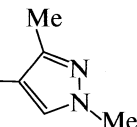
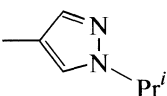
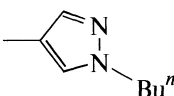
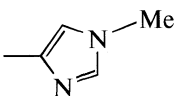
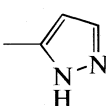
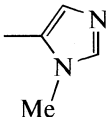
Перед измерениями MeCN очищали трехкратной перегонкой над KMnO_4 и P_2O_5 , Et_4NBF_4 сушили в вакууме при 100°C в течение 2 суток. Материал вспомогательного электрода — платина, электрод сравнения — $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgNO}_3$, рабочий электрод — стеклоуглерод. Электрохимические эксперименты проводили в MeCN при 293 K, фоновый электролит — $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$, скорость разворота $E(t)$ составляла 0.1 V/c .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окислительно-восстановительные потенциалы NN или IN (табл. 2) определяли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием стеклоуглеродного электрода.

Типичный пример вольтамперных кривых NN показан на рис. 1. Во всех случаях NN претерпевают одноэлектронное обратимое окисление, при-

Таблица 1. Структурные формулы R

1	2	-R	1	2	-R	1	-R
1a	2a		1g			1m	-Me
1b			1h			1n	-Ph
1c			1i			1o	-I
1d			1j	2j		1p	-≡N
1e			1k	2k			
1f	2f		1l	2l			

водящее к образованию оксоаммониевого катиона. Потенциалы E_{ox} окисления NN были рассчитаны как среднее значение потенциалов анодных (E_p^{al}) и катодных (E_p^{kl}) пиков. Пиразол-4-илза-

щенные NN **1a–1e** и **1i**, пиразол-3-илзамененный NN **1g**, имидазол-4-илзамененные NN **1j**, **1k**, и метилзамененный NN **1m** характеризуются самыми низкими значениями $E_{\text{ox}} = (E_p^{\text{al}} + E_p^{\text{kl}})/2$, попадающими в интервал $\sim 0.35\text{--}0.40$ В. С увеличением электроноакцепторных свойств заместителей в ряду **1n**, **1o** $<$ **1l** $<$ **1f**, **1h** значение E_{ox} постепенно возрастает до 0.55 В, а при переходе к нитрилу **1p** происходит значительный рост E_{ox} до 0.81 В. Наблюдаемые изменения E_{ox} коррелируют со способностью группы N–O выступать в качестве основания Льюиса при взаимодействии с ионами переходных металлов. Так, например, если гексафторацетилацетонаты меди(II), никеля(II) и марганца(II) образуют с NN **1b–1e**, **1i**, **1m**, **1n** большое число комплексов, в которых наблюдается координация нитроксильной группы, то с **1l** удалось получить комплексы только за счет координации атома азота. Что же касается нитрила **1p**, то координационные соединения с ним до сих пор неизвестны.

Нитроксилы **1a–p** имеют на вольтамперограммах обратимые одноэлектронные волны восстановления (рис. 1), соответствующие образованию аниона гидроксилamina. Потенциалы E_{red} восстановления NN рассчитывались по формуле $E_{\text{red}} =$

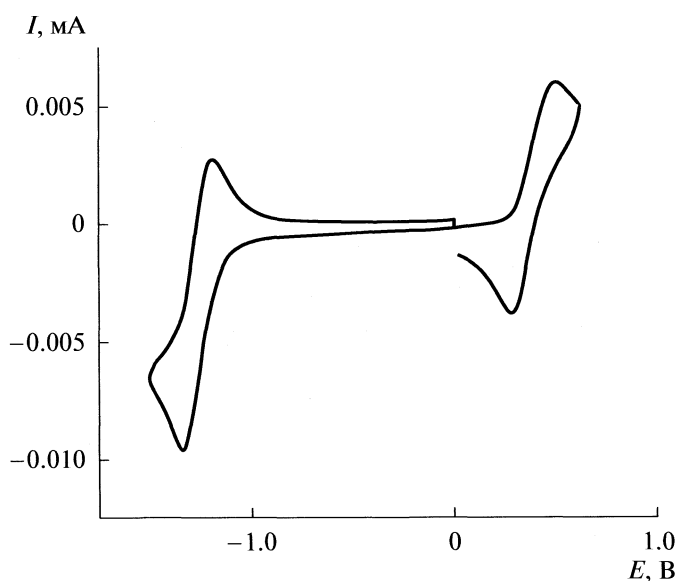
Рис. 1. ЦВА нитроксила **1b**.

Таблица 2. Электрохимические характеристики NN и IN

Соединение	Окисление			Восстановление			ΔE_g , В
	E_p^{a1}	E_p^{k1}	I	$-E_p^{k2}$	$-E_p^{a2}$	I	
1a	0.46 2.41	0.29 —	8.03 7.88	1.45	1.36	8.53	1.91
1b	0.47 2.81	0.23 —	6.11 9.01	1.36	1.17	9.03	1.83
1c	0.48 2.88	0.27 —	8.17	1.35	1.02	10.7	1.83
1d	0.49	0.26	8.55	1.39	1.11	13.81	1.88
1e	0.43	0.30	7.63	1.36	1.10	9.12	1.79
1f	0.63	0.27	4.32	1.02 1.49	0.82 1.30	5.23	1.65
1g	0.46	0.29	8.51	1.39	1.17	9.95	1.85
1h	0.65	0.44	10.37	1.23	0.96	11.97	1.88
1i	0.47	0.23	6.28	1.37	1.14	10.3	1.84
1j	0.49 2.08	0.30	8.36	1.02	0.76	6.42	1.51
1k	0.48 2.06	0.30	8.94	0.99	0.79	7.17	1.47
1l	0.56	0.37	7.24	1.31	1.08	8.75	1.87
1m	0.41	0.28	10.41	1.37	1.18	10.68	1.78
1n	0.50	0.35	9.58	1.28	1.08	10.72	1.78
1o	0.51	0.37	8.89	1.25	1.06	19.26	1.76
1p	0.88	0.74	8.69	0.99 2.49	0.82	7.06 8.96	1.87
2a	0.94 2.37	—	5.43	0.95 1.39	0.66 1.07	6.34 5.79	1.89
2f	0.96	—	10.22	0.92	0.57	5.11	1.88
2j	0.88 1.22	— 1.04	4.53 5.44	0.94	0.53	4.30	1.81
2k	0.88 1.21	— 1.04	4.56 5.54	0.98	0.53	4.7	1.86
2l	0.93 1.21	— 0.98	5.59 7.14	1.26	1.04	8.20	2.19
3	0.45 2.32	0.26	14.51 12.16	1.32	1.16	14.20	1.79

Обозначения: E_p^{ai} и E_p^{ki} — потенциалы анодных и катодных пиков соответственно, В; I — высота волны, мКА.

$= (E_p^{k2} + E_p^{a2})/2$. Наиболее высокий потенциал $E_{red} = 1.41$ В требуется для восстановления пирозол-4-илзамещенного NN **1a**; его алкилпроизводные **1b–1e**, **1i** восстанавливаются при несколько меньших потенциалах $E_{red} \sim 1.23–1.26$ В. Увеличение электроноакцепторного характера заместителя в **1l**, **1n**, **1o** приводит к снижению E_{red} до

~ 1.2 В; самые низкие $E_{red} \sim 0.9$ В присущи NN **1f**, **1j**, **1k** и **1p**.

В отличие от NN все иминонитроксилы окисляются необратимо (первая волна) и при более высоких потенциалах $E_p^{a1} \sim 0.9–0.96$ В (рис. 2). В области более высоких потенциалов на кривых ЦВА имидазолил-замещенных IN **2j–2l** наблюда-

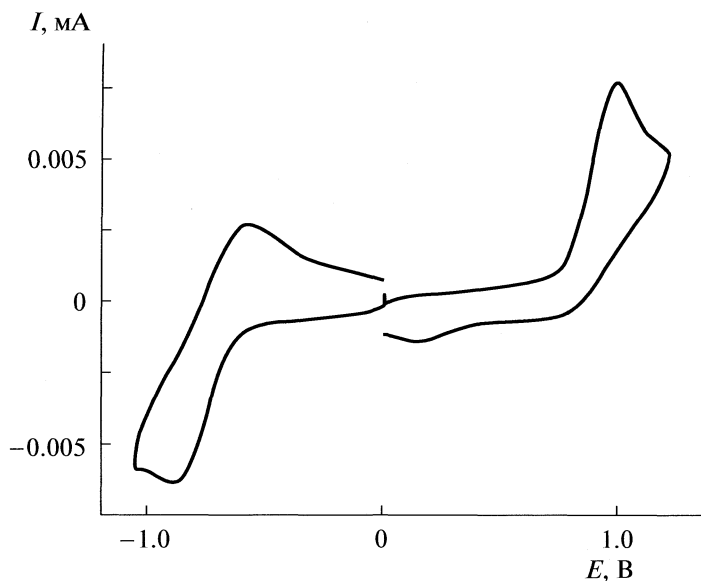


Рис. 2. ЦВА 2f.

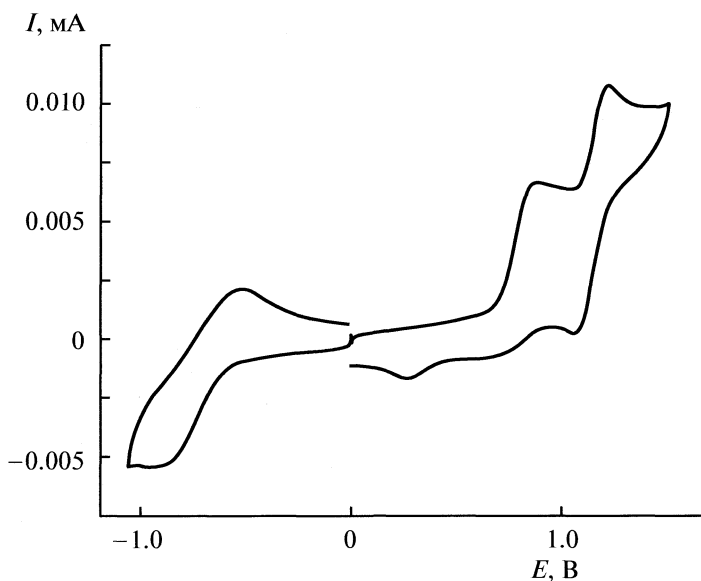


Рис. 3. ЦВА 2j.

ются обратимые волны при $E_{\text{ox}} \sim 1.10\text{--}1.12$ В (рис. 3). Все IN имеют на вольтамперограммах обратимые одноэлектронные волны восстановления при $E_{\text{red}} \sim -0.7\text{--}0.8$ В (рис. 2 и 3), соответствующие образованию аниона гидроксилamina. Выделяется из ряда IN с близкими E_{red} нитроксил **2l**, которому присущ потенциал $E_{\text{red}} = -1.15$ В.

Для большинства изученных нитроксидов значение электрохимической щели ΔE_g , связанной для обратимых систем с различием энергий

ВЗМО и НВМО, составляет $1.8\text{--}1.9$ В. Это указывает на то, что данные нитроксиды обладают близкими значениями поляризуемости. Большей поляризуемостью обладают нитроксиды с N-незамещенными гетероциклами **1f**, **1j**, а также **1k** с ΔE_g $1.5\text{--}1.7$ В. Нитроксил **2l** выделяется среди всех высоким значением $\Delta E_g = 2.2$ В. Электрохимические свойства иодпроизводного **1o** и нитрила **1p** отличаются от остальных нитроксидов. Так, восстановление **1o** соответствует двухэлектронному квазиобратимому процессу (рис. 4). Восста-

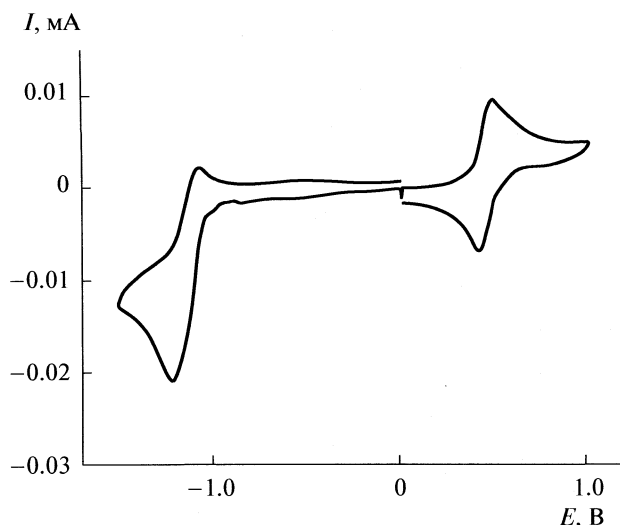


Рис. 4. ЦВА 1o.

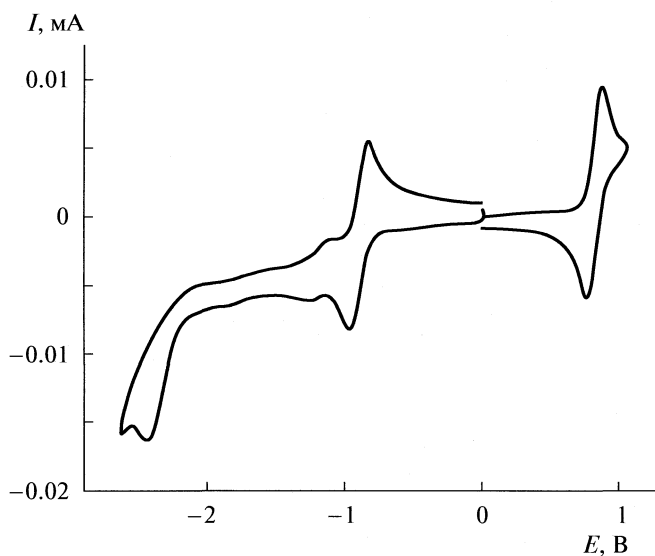


Рис. 5. ЦВА 1p.

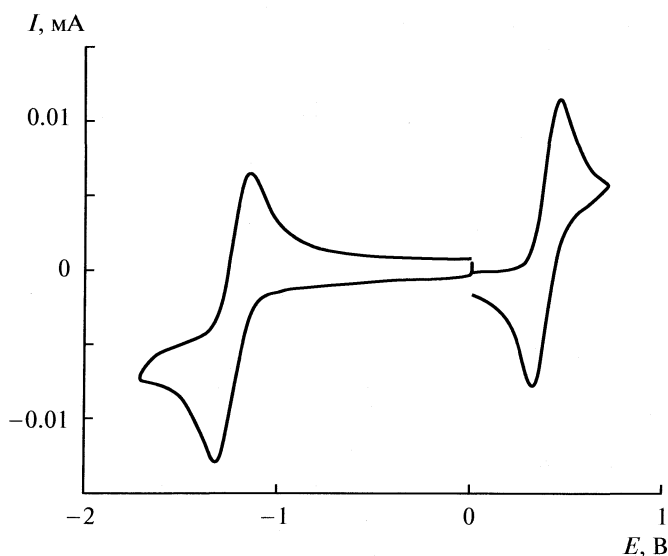


Рис. 6. ЦВА 3.

новление **1p** (рис. 5) характеризуется двумя последовательными одноэлектронными стадиями, первая из которых обратима. Восстановление и окисление бирадикала **3** представляет удвоенные по числу электронов реакции по сравнению с **1c**. На ЦВА **3** наблюдаются обратимые двухэлектронные волны окисления и восстановления (рис. 6).

Таким образом, в ходе настоящего исследования были определены окислительно-восстановительные потенциалы широкой группы NN и IN. Значения этих потенциалов следует принимать во внимание при выборе условий проведения реакций с NN и IN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 09-03-00091, № 07-03-13508-офи_ц, № 07-03-00213), ОХНМ РАН (грант 5.6.2) и СО РАН (грант 5.1.6.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Osiecki J.H., Ullman E.F. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 1078.
2. Ullman E.F., Osiecki J.H., Boocock D.G.B., Darcy R. // Ibid. 1972. V. 94. P. 7049.
3. Ullman E.F., Call L., Osiecki J.H. // J. Org. Chem. 1970. V. 36. P. 3623.
4. Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 5338.
5. Caneschi A., Gatteschi D., Rey P. // Progr. Inorg. Chem. 1991. V. 39. P. 331.
6. Caneschi A., Chiesi P., David L. et al. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 1445.
7. Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. С. 2304.
8. Rey P., Ovcharenko V.I. Spin Transition Phenomena // Magnetism: Molecules to Materials. IV Ed. by J.S. Miller, M. Drillon. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
9. Овчаренко В.И., Фурсова Е.Ю., Толстикова Т.Г. и др. // Докл. АН. 2005. Т. 404. С. 198.
10. Boeré R.T., Moock K.H., Parvez M.Z. // Anorg. Allg. Chem. 1994. V. 620. P. 1589.
11. Ziessel R., Ulrich G., Lawson R.C., Echegoyen L. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 1435.
12. Boeré R.T., Roemmele T.L. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 210. P. 369.
13. Ionita P., Whitwood A.C., Gilbert B.C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 2001. P. 1453.
14. Coronado E., Gimenez-Saiz C., Nicolas M. et al. // New J. Chem. 2003. V. 27. P. 490.
15. Fish J.R., Swarts S.G., Sevilla M.D., Malinski T. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 3745.
16. Malinski T., Fish J.R. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. P. C149.
17. Krzyczmonik P., Scholl H. // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 335. P. 233.
18. Kato Y., Shimizu Y., Lin Y.J. et al. // Electrochim. Acta. 1995, V. 40. P. 2799.

19. *Baur J.E., Wang S., Brandt M.C.* // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 3815.
20. *Marx L., Schollhorn B.* // *New J. Chem.* 2006. V. 30. P. 430.
21. *Kadirov M., Tretyakov E., Budnikova Yu. et al.* // *J. Electroanalytical Chem.* 2008. V. 624. P. 69.
22. *Третьяков Е.В., Толстиков С.Е., Романенко Г.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. С. 2105.
23. *Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2002. Т. 43. С. 163.
24. *Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G. et al.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45(14). P. 5338.
25. *Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V., Usov O.M. et al.* // *Mendeleev Commun.* 1998. P. 216.
26. *Vasilevsky S.F., Tretyakov E.V., Ikorskii V.N. et al.* // *Arkivoc.* 2001. V. ix. P. 55.
27. *Романенко Г.В., Фокин С.В., Василевский С.Ф. и др.* // *Коорд. химия.* 2001. Т. 27. С. 360.
28. *Fursova E.Yu., Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Tretyakov E.V.* // *Tetrahedron Lett.* 2003. V. 44. P. 6397.
29. *Ullman E.F., Osiecki J.H., Boocock D.G.B., Darcy R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 7049.
30. *Boocock D.G.B., Ullman E.F.* // *US Patent 3,732,244*, 1973.
31. *Tretyakov E.V., Koreneva O.V., Romanenko G.V. et al.* // *Polyhedron.* 2004. V. 23. P. 763.
32. *Catala L., Feher R., Amabilino D.B. et al.* // *Polyhedron.* 2001. V. 20. P. 1563.
33. *Tretyakov E., Fokin S., Romanenko G. et al.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 3671.

УДК 665.7.032.54+544.723.2

ОСОБЕННОСТИ АДсорбЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С БИОЦИДАМИ

© 2009 г. Е. В. Мальцева, А. А. Иванов, Н. В. Юдина

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск

E-mail: ivanov@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 15.09.2008 г.

Дана общая характеристика химического состава гуминовых кислот бурого угля Aldrich методами элементного анализа, ЯМР ^{13}C -спектроскопии и потенциометрического титрования. Исследована адсорбционная способность гуминовых кислот по отношению к различным биоцидам (Ципроконазол, Пропиконазол, Тебуконазол, Иргарол 1051, ДЦОИТ). Показано, что смесь биоцидов адсорбируется в водных растворах лучше, чем ее компоненты в отдельности. Установлена предельная концентрация гуминовых кислот, при которой происходит максимальная адсорбция биоцидов. Согласно уравнению Фрейндлиха рассчитаны константы адсорбции для каждого биоцида в водном растворе.

В результате антропогенно-техногенного фактора использование специализированных защитных средств (биоцидов) ограничивает или прекращает повреждающее воздействие живых организмов на объекты. Защита материалов и изделий от биоповреждений приводит к загрязнению окружающей среды, насыщению ее синтетическими поллютантами, вредными неорганическими веществами, ксенобиотиками, радионуклидами и другими техногенными агентами [1]. При контакте с водой (дожди, грунтовые воды и т.д.) они частично вымываются и попадают в почву. Механизм их деградации в почве, и как следствие, экологическая безопасность, до настоящего времени практически не изучены.

Одним из основных реакционноспособных макрокомпонентов почвенных, водных экосистем и твердых горючих ископаемых являются гуминовые кислоты (ГК), образующиеся в результате распада отмерших организмов [2, 3]. Они составляют до 50–80% органического вещества почв и твердых горючих ископаемых. Наличие в их составе таких групп как карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, в сочетании с ароматическими структурами обеспечивает способность ГК вступать в ионные, донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах. Исследование связывающих свойств ГК будет способствовать их направленному использованию в качестве детоксицирующих агентов для рекультивации загрязненных сред.

Цель данной работы — исследование адсорбции биоцидов гуминовыми кислотами на основе качественной и количественной характеристик свойств сорбента.

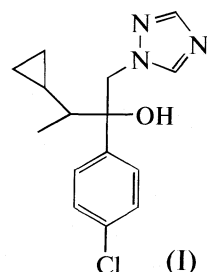
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил коммерческий препарат ГК бурых углей производства фирмы Aldrich (Германия).

Элементный состав ГК определяли на CNH-анализаторе “Carlo Erba Strumentazione”, модель 1106 (Италия). С целью получения информации о содержании структурных фрагментов в ГК применяли метод ЯМР ^{13}C -спектроскопии [4]. Регистрацию спектров осуществляли на радиоспектрометре ЯМР фирмы Bruker (Германия), имеющем рабочую частоту по углероду 125 МГц, с использованием методики фурье-преобразования с накоплением.

Содержание сильноокислотных (карбоксильных) и кислотных (общей кислотности) групп в ГК определяли Са-ацетатным и баритовым методами [5].

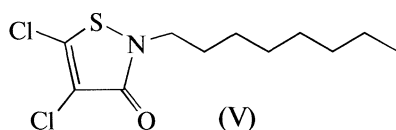
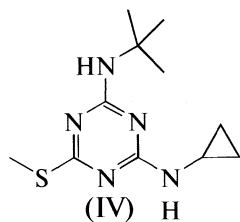
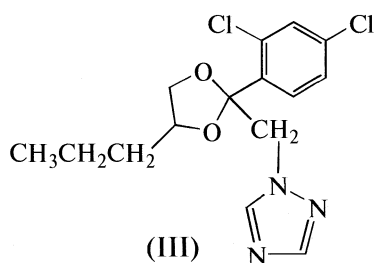
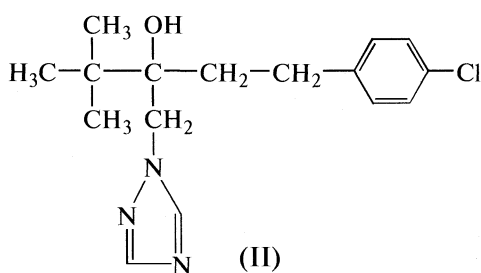
Эксперименты проводили с биоцидами: Ципроконазолом(I), Тебуконазолом(II), Пропиконазолом(III), Иргаролом 1051(IV) и ДЦОИТ(V) предоставленными Федеральным управлением по исследованиям и испытаниям новых материалов (ФУИИНМ, Берлин, Германия):



Физико-химическая характеристика биоцидов I–V

Био-цид	Формула	<i>M</i>	Химическое название по ИЮПАК	Влияние	<i>T</i> _{пл} , °C	<i>T</i> _{кип} , °C	Растворимость, г/л
I	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	291.8	2-(4-хлорфенил)-3-циклопропил-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-бутан-2-ол	Фунгицид	106–109	>250	0.14 в воде, 230 в ацетоне и метаноле
II	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	307.82	<i>n</i> -хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-пентан-3-ол	Фунгицид	102.4	—	0.032 в воде, 200 в ацетоне, хорошо в метаноле
III	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	342.22	1-(2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил)-1,2,4-триазол	Фунгицид	—	108° при 13.3 Па	0.1 в воде, легко в метаноле, ацетоне, толуоле, 2-пропаноле
IV	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S	253	N-циклопропил-(1,1-диметилэтил)-6-(метилтио)-1,3,5-триазин-2,4-диамин	Гербицид	—	—	0.07 в воде, хорошо в метаноле
V	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₂ NSO	246.5	4,5-дихлор-2- <i>n</i> -октил-изотиазолин-3-он	Фунгицид, Бактериоцид	—	—	0.1 в воде, хорошо в метаноле

Примечание. Биоцид I легко гидролизуеться в 1М НСl, NaOH; биоциды II–V устойчивы к гидролизу, УФ, термостабильны.



Такой выбор объясняется широким их использованием в качестве добавок для защиты строительных материалов от биологического воздействия (бактерий, грибов, водорослей) [6]. Согласно результатам исследований ФУИИНМ, биоциды длительное время не извлекаются из почвы, связы-

ваясь с ее компонентами. И лишь через 1–3 месяца наблюдается их частичное выделение путем экстракции. Физико-химические характеристики биоцидов представлены в таблице.

Адсорбцию биоцидов исследовали в водном растворе ГК при pH 3.0–4.5. Проведено три серии экспериментов: 1) в раствор ГК объемом 20 мл с концентрацией 1 г/л вводили 0.04 мл метанольного раствора биоцида с концентрацией 40 г/л; 2) в раствор ГК объемом 20 мл с концентрацией 1 г/л вводили 0.04 мл метанольного раствора смеси пяти исследованных биоцидов с концентрацией каждого по 8 г/л; 3) в раствор ГК объемом 20 мл с концентрацией 1 г/л вводили 0.2 мл метанольного раствора смеси пяти исследованных биоцидов с концентрацией каждого по 40 г/л. При тех же условиях готовили контрольный раствор без ГК, содержащий смесь пяти биоцидов. Проводили три параллельных опыта. Приготовленные растворы перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 ч с подогревом до 25°C.

Для определения предельной концентрации ГК для адсорбции смеси биоцидов их концентрацию варьировали в интервале от 0.5 до 2.0 г/л. Константы адсорбции определяли по уравнению Фрейндлиха, варьируя концентрацию каждого биоцида от 10 до 100 г/л, при этом концентрация ГК составляла 1 г/л.

Несвязанные биоциды отделяли методом твердофазной экстракции на одноразовых колонках (Strata серии 8B-S100-UBJ, Германия), заполненных полимерным сорбентом Strata-X 33um (60мг/3мл), позволяющим анализировать кислотные, основные и нейтральные соединения [7]. Раствор ГК с биоцидами пропускали через колонку. Несвязанные биоциды задерживались в сор-

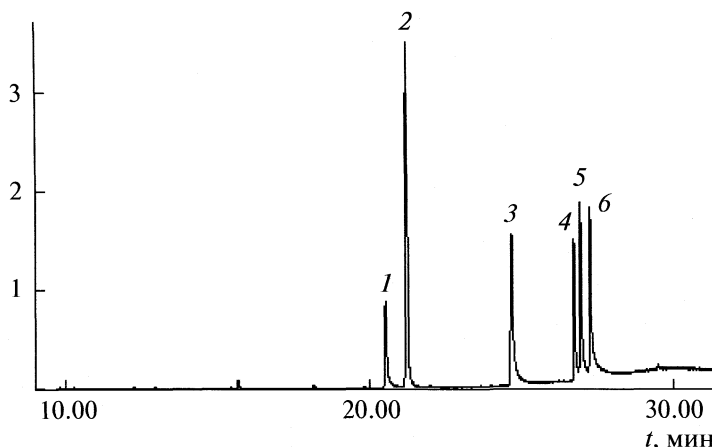


Рис. 1. Хроматограмма смеси биоцидов: 1 – ДЦОИТ, 2 – Иргарол 1051, 3 – Ципроконазол, 4 и 5 – Пропиконазол *a* и *b* соответственно, 6 – Тебуконазол.

бенте колонки. После трехкратного промывания колонки водой несвязанные биоциды экстрагировали метанолом в мерную колбу объемом 2 мл. Их состав и количество определяли методом хромато-масс-спектрометрии [8]. Компоненты идентифицировали путем сопоставления хроматографических индексов удерживания и полных масс-спектров веществ с библиотечными данными.

Связывание биоцидов гуминовыми кислотами оценивали согласно уравнению адсорбции Фрейндлиха:

$$A_{\text{ads}}/[HA] = K_f[A]^{1/n}, \quad (1)$$

где A_{ads} – количество адсорбированного вещества (адсорбата) при его равновесной концентрации $[A]$, г/л; $[HA]$ – количество гуминовых кислот, кг/л; K_f – константа адсорбционной емкости, л/кг. Такая размерность константы объясняется тем, что концентрация гуминовых кислот не может быть выражена в молях в отличие от индивидуальных веществ. После преобразования выражения (1) получаем уравнение, позволяющее рассчитать константу адсорбционной емкости для каждого биоцида:

$$\lg \frac{c_A}{c_{HA}} = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg [A]. \quad (2)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ГК представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксикарбоновых кислот с включением азотсодержащих, углеводородных фрагментов и функциональных групп в периферической части. Наличие широкого спектра функциональных групп в ГК обуславливает разнообразие их химических и физических свойств, в том числе адсорбционных [2, 3, 9].

По результатам элементного анализа (мас. %):

C	H	N	O
40.7	4.0	1.2	53.1

и атомным отношениям:

H/C	N/C	O/C
1.18	0.03	0.98

видно, что макромолекулы ГК бурового угля обогащены кислородом. Данные ЯМР ^{13}C -спектроскопии свидетельствуют о высокой степени ароматичности ГК (40%), значительной доле углерода в составе функциональных групп $\text{C}_{\text{Ar-H(R)}}$ (30.5%), $\text{C}_{\text{C=O, COOH}}$ (18.6%), небольшом содержании атомов углерода в окисленных ароматических $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ (9.3%), алифатических C_{Alk} (24.6%) и углеводных $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ (16.9%) фрагментах.

По результатам потенциометрического титрования суммарное содержание кислых групп в ГК бурового угля составляет 9.9 мг-экв/г (ОН – 7.6 и COOH – 2.3), что указывает на склонность данного типа соединений к образованию водородных связей с органическими экотоксикантами в почвенной среде [10].

Методом хромато-масс-спектрометрии в продуктах после твердофазной экстракции определено количество и состав несвязанных с ГК биоцидов (рис. 1). Величины адсорбции водными растворами ГК индивидуальных биоцидов и смеси из пяти исследованных биоцидов приведены на рис. 2 (1 и 2 серии экспериментов). Максимальная адсорбционная способность ГК проявляется для смеси биоцидов (65%). Индивидуальные реагенты иргарол 1051, ципроконазол и пропиконазол адсорбируются в меньшей степени (~40%).

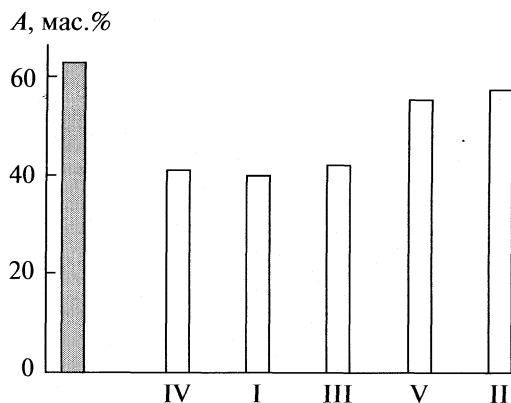


Рис. 2. Диаграмма зависимости величины адсорбции раствором ГК (pH 3.0–4.5) от типа индивидуального биоцида и смеси шести биоцидов.

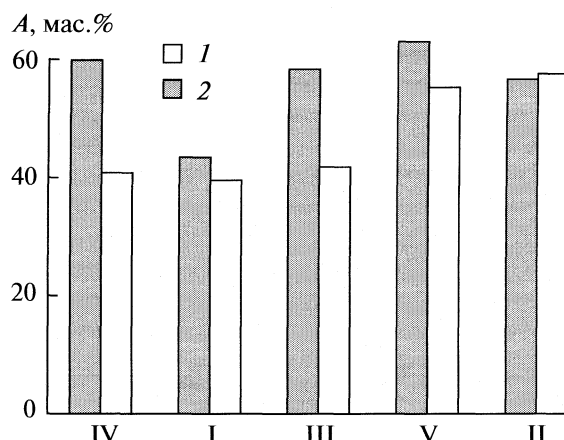


Рис. 3. Диаграмма зависимости величины адсорбции раствором ГК (pH 3.0–4.5) от типа индивидуального биоцида (1) и каждого биоцида из их смеси (2).

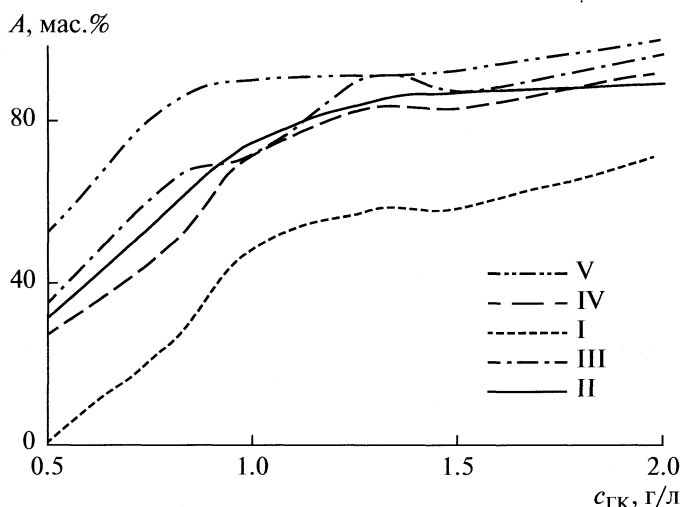


Рис. 4. Влияние концентрации ГК Aldrich на адсорбцию биоцидов в смеси.

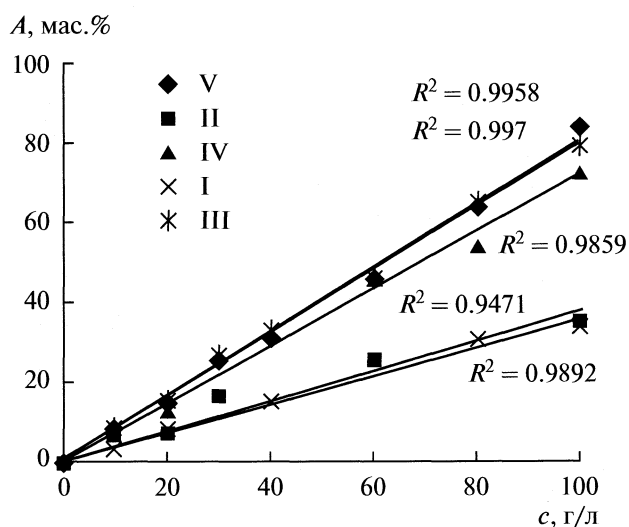


Рис. 5. Изотермы адсорбции биоцидов гуминовыми кислотами Aldrich, $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$; c – равновесная концентрация биоцида.

Наиболее высокие показатели адсорбции наблюдаются для индивидуальных биоцидов ДЦОИТ и тебуконазола (55–58%).

Сравнение адсорбции каждого биоцида из смеси пяти биоцидов с их адсорбцией в индивидуально приготовленном растворе (2 и 3 серии экспериментов) указывает на большую склонность биоцидов адсорбироваться в смеси (рис. 3). При концентрации ГК 1 г/л почти все биоциды в смеси, за исключением ципроконазола, адсорбируются до 60–63%. Полученные результаты свидетельствуют о взаимном влиянии биоцидов на их адсорбционную способность. В реальных условиях обычно используется комплекс биоцидов, поэтому дальнейшие исследования адсорбции проводили для их смеси.

Адсорбция биоцидов ГК зависит от концентрации адсорбента. Определение концентрации ГК, при которой достигается наибольшая адсорбция каждого биоцида, позволит рассчитать константы адсорбционной емкости. На рис. 4 представлена зависимость адсорбции каждого биоцида из их смеси от концентрации ГК, свидетельствующая о резком возрастании величины адсорбции в пределах от 0.5 до 1.0 г/л. При дальнейшем повышении концентрации ГК величина адсорбции изменяется незначительно.

Согласно классификации Джайлса [11, 12], изотермы адсорбции биоцидов (рис. 5) относятся к С-типу (constant – постоянный), что подтвер-

ждают эмпирические константы Фрейндлиха для биоцидов I–V, адсорбированных гуминовыми кислотами:

Биоцид	I	II	III	IV	V
$K_f \times 10^{-5}$, л/кг	3.3 ± 0.3	4.3 ± 0.1	3.5 ± 0.1	3.1 ± 0.2	3.5 ± 0.1

(указан доверительный интервал для $n = 3$, $P = 0.95$).

Рассчитанные изотермы адсорбции биоцидов ГК Aldrich указывают на менее интенсивный характер адсорбции тебуконазола и ципроконазола.

Приведенные константы Фрейндлиха, рассчитанные для ГК Aldrich, сопоставимы с литературными данными [10, 13].

Таким образом, по данным фрагментного анализа гуминовые кислоты Aldrich характеризуются повышенным содержанием ароматических структур и значительным количеством кислородсодержащих групп. Гуминовые кислоты Aldrich менее интенсивно адсорбируют индивидуальные биоциды, чем их смесь. Оптимальная концентрация гуминовых кислот для эффективного связывания биоцидов составляет 1.0–1.5 г/л. Высокие и довольно близкие значения констант адсорбции для всех исследованных биоцидов свидетельствуют об одинаковой природе их связывания с ГК Aldrich.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саловарова В.П., Козлов Ю.П. Эколого-биотехнологические основы конверсии растительных субстратов. М.: Мир, 2001. 240 с.
2. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. 238 с.
3. Steelink C. // Anal. Chem. 2002. June 1. P. 327.
4. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 407 с.
5. Swift R.S. // Chemical Methods. Methods of Soil Analysis. N.Y. etc., 1996. P. 1011–1036.
6. Quitt H. // DIBt Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik. 55. Auflage / Stand: Januar 2007. 271 s.
7. Zief M., Kiser R. // Am. Lab. 1990. P. 81.
8. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. М.: Химия, 2000. 432 с.
9. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. М.: Недра, 1989. 304 с.
10. Gilmour J.T., Coleman N.T. // Sci. Soc. Amer. Proc. 1971. V. 35(2). P. 256.
11. Орлов Д.В., Садовников Л.К., Суханов Н.И. и др. Химия почв: Учебник для вузов. М.: Высш. школа, 2005. 558 с.
12. Парфит Е., Рочестер К., Джайлс Ч. и др. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 486 с.
13. Hayes M.H.B. // Res. Rev. 1970. V. 32. P. 131.

УДК 541.123.3

МОДЕЛЬНЫЕ T - x_1 - x_2 -ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ С ВЕРХНИМИ И НИЖНИМИ КРИТИЧЕСКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ РАССЛОЕНИЯ ЖИДКОСТИ В ИСХОДНЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

© 2009 г. К. А. Халдояниди

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск,
Новосибирский государственный университет

E-mail: khalda@che.nsk.su

Поступила в редакцию 09.03.2006 г.

После окончательной переработки 20.02.2009 г.

Разработаны модели T - x_1 - x_2 -диаграмм состояния с расслоением жидкости при наличии в составляющих бинарных системах замкнутых областей расслоения с верхними и нижними критическими температурами, а также монотектических равновесий. Приведены изотермические сечения в различных межинвариантных интервалах.

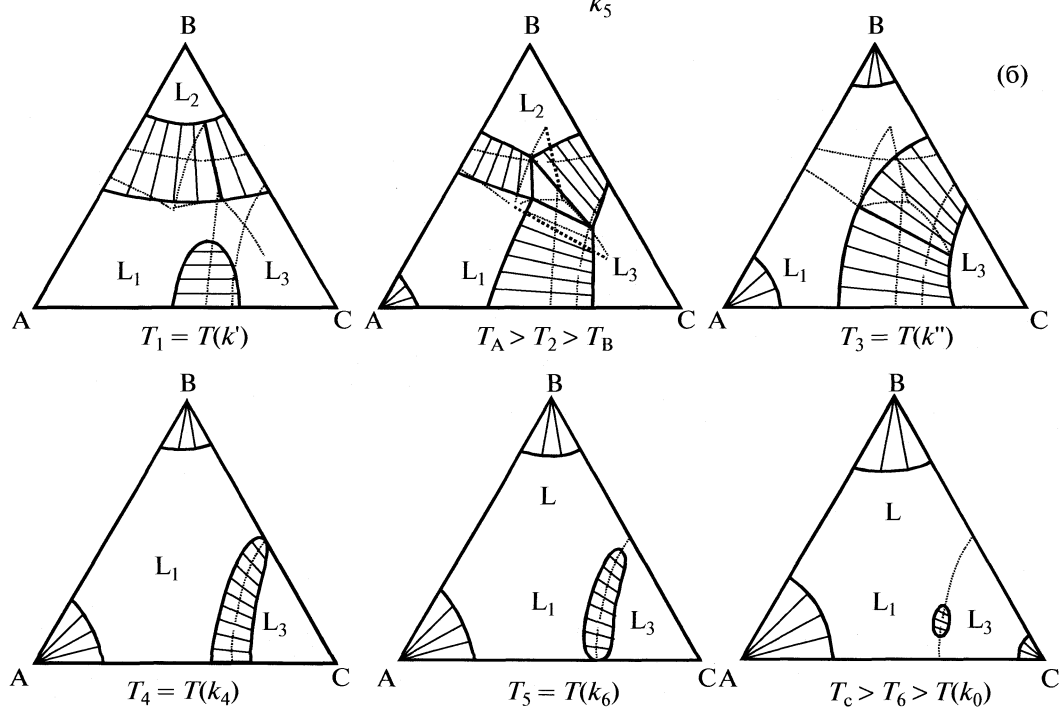
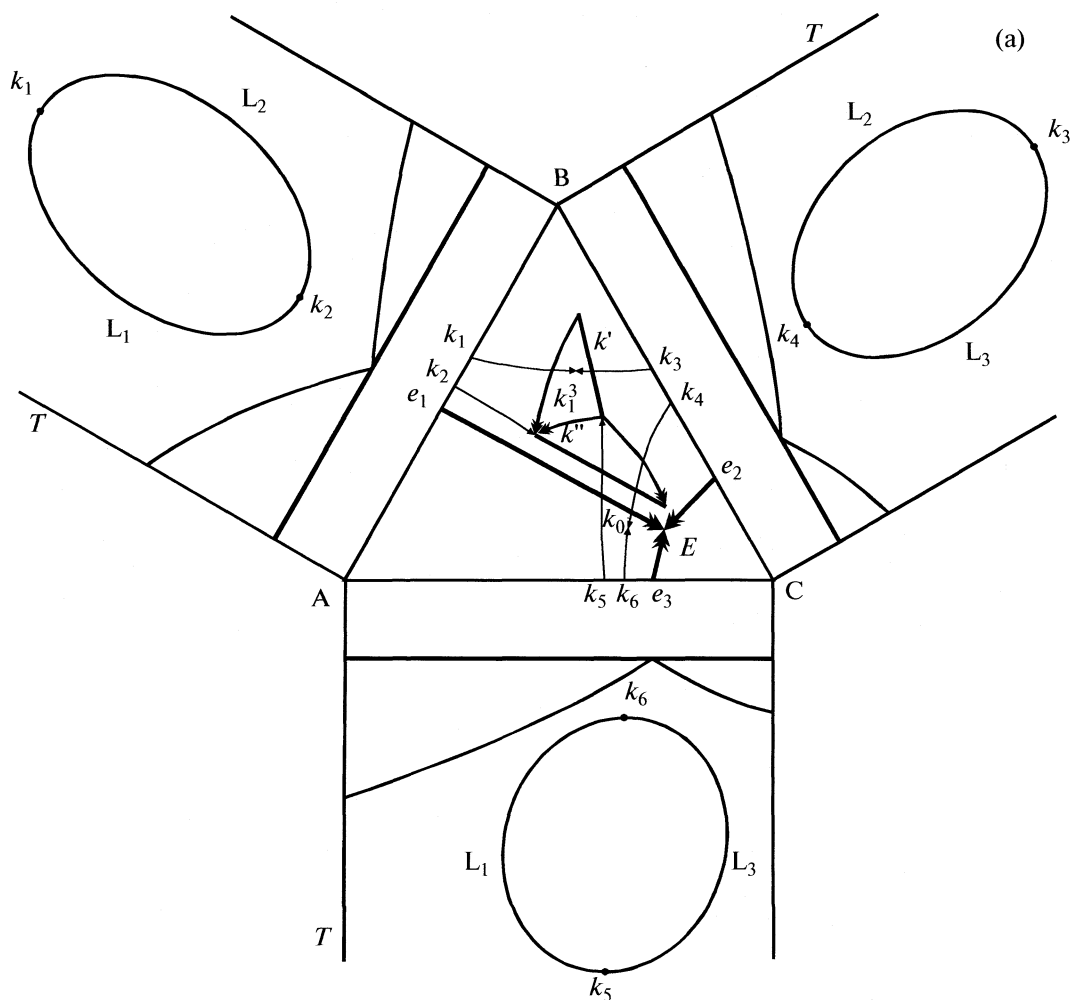
Особенности строения T - x_1 - x_2 -диаграмм плавкости с расслоением жидкости зависят от термодинамических свойств тройной системы, которые, в свою очередь, определяются характером межмолекулярных (межчастичных) взаимодействий в зависимости от переменных параметров состояния, при этом возможные модели фазовых диаграмм в значительной степени предопределяются структурой диаграмм состояния исходных двойных систем. Подавляющее большинство известных теоретических моделей T - x_1 - x_2 -диаграмм, вошедших в учебные пособия и монографии, отражают различные сочетания диаграмм плавкости исходных двойных систем с верхней критической температурой (точкой) расслоения (ВКТР) жидкости [1–8]. В значительно меньшей степени сказанное относится к T - x_1 - x_2 -диаграммам, при наличии в составляющих бинарных системах нижней критической температуры расслоения (НКТР) или замкнутых областей расслоения жидкости с ВКТР и НКТР. В то же время потребность в разработке теоретических моделей, связанных, как правило, с изучением изотермических диаграмм растворимости, определяется практикой научных исследований экстракционных систем, компонентами которых являются неорганические соединения и органические растворители.

В литературе известен ряд теоретических исследований относительно возможных типов изотермических диаграмм тройных систем с расслоением жидкости [9–15]. Следует отметить, однако, что отсутствие полной модели T - x_1 - x_2 -диаграммы существенно ограничивает возможности прогноза различных типов изобарно-изотермических или частных диаграмм состояния (ЧДС) с расслоением жидкости.

При наличии в одной бинарной диаграмме плавкости замкнутого поля расслоения в T - x_1 - x_2 -диаграмме возникают две критические кривые расслоения, исходящие из ВКТР и НКТР бинарной системы. В зависимости от изменения характера межмолекулярных взаимодействий при прибавлении третьего компонента, может наблюдаться как повышение температуры расслоения жидкости с образованием ВКТР тройной системы (ВКТР ТС), так и понижение с реализацией конечной НКТР тройной системы (НКТР ТС). Возможно также и одновременное существование ВКТР ТС и НКТР ТС.

Во всех рассматриваемых вариантах область расслоения жидкости, распространяясь в тройной диаграмме, может внедриться и в гетерофаз-

Рис. 1. T - x_1 - x_2 -диаграмма (а) с тремя замкнутыми областями расслоения жидкости в исходных бинарных системах; изотермические сечения (б) при следующем соотношении температурных инвариантов: $T(k_1 > k_3 > k_5 > k' > k_1^3 > A > B > k_2 > k' > k_4 > k_6 > C > k^0 > e_1 > e_2 > e_3 > E)$, где k_1^3 — температура встречи критических кривых расслоения (бинодалей на изотермическом сечении), k' — температура критической коноды двухфазной области расслоения, исходящей из бинарных систем АВ и ВС; k'' — температура критической коноды области расслоения, исходящей из ВКТР бинарной системы АС. Тонкими пунктирными линиями на изотермических диаграммах показаны критические кривые расслоения жидкости, полужирным пунктиром при T_2 — критические коноды.



ные области, в частности, в объемы, где сосуществуют две жидкости и твердая фаза (пар). В этом случае в месте контакта из критической коноды образуется соответствующий конодный треугольник, который затем, при выходе из гетерофазной области, вновь вырождается в критическую коноду.

Наличие замкнутых областей расслоения в двух бинарных диаграммах плавкости увеличивает возможные варианты диаграмм состояния тройной системы. В простейшем случае, возможно понижение температуры критических точек расслоения от одной бинарной системы к другой с реализацией в $T-x_1-x_2$ -диаграмме непрерывных критических кривых расслоения. Существование экстремумов на указанных кривых приводит к реализации ВКТР ТС и НКТР ТС. Замкнутые поля расслоения жидкости в изотермических сечениях появляются ниже ВКТР ТС и исчезают при НКТР ТС.

Если же замкнутые области расслоения жидкости имеются во всех трех составляющих бинарных системах, то понижение температур ВКТР приводит, в общем случае, к реализации трехфазной области расслоения (рис. 1а). Возникновению в изотермических сечениях треугольника расслоения предшествует, как известно, контакт критической коноды двухфазного поля со встречной областью расслоения, исходящей из третьей бинарной системы АС. Как видно из представленных изотермических сечений $T-x_1-x_2$ -диаграммы, вследствие наличия в исходных бинарных диаграммах плавкости ВКТР, в тройной системе реализуются непрерывные двухфазные поля расслоения жидкости (рис. 1 б). В соответствующих межинвариантных интервалах двухфазные поля расслоения жидкости на изотермах ограничиваются кривыми бинодалями с критическими точками, находящимися в $T-x_1-x_2$ -диаграмме на критических кривых расслоения, исхо-

дящих из НКТР бинарных систем. Завершается трехфазный объем расслоения жидкости критической конодой, принадлежащей вновь возникшей двухфазной области расслоения между сторонами АС и ВС (полужирная конода, изотерма T_3), которая при дальнейшем понижении температуры становится замкнутой в концентрационном поле треугольника и, уменьшаясь, заканчивается в НКТР тройного раствора k^0 .

Аналогичная картина расслоения жидкости наблюдается в тройной диаграмме, если в двух бинарных системах существуют монотектические равновесия и ВКТР, а в третьей составляющей наблюдается замкнутая область расслоения (рис. 2а). В рассматриваемой модели также возникает конодный треугольник расслоения жидкости, который затем подвергается трансформации в соответствии с изменением составов сосуществующих жидких фаз вдоль сопряженных линий жидкостей, исходящих из концов критической коноды (рис. 2б, изотермы T_2, T_3). Дальнейшее понижение температуры, одновременно с исчезновением поля расслоения со стороны бинарной системы ВС, приводит к вырождению треугольника в коноду двухфазного поля расслоения (полужирная конода на изотермическом сечении T_4).

Отличительным признаком рассматриваемой модели является формирование в тройной диаграмме плавкости плоскости нонвариантного равновесия с участием двух твердых и двух жидких фаз: $L(e_3^0) = B + C + L(n^0)$, которому предшествуют два монотектических процесса, начинающихся при температурах монотектик бинарных систем.

Изложенное можно кратко отобразить в виде схемы фазовых состояний, которые реализуются в системе при понижении температуры (показано стрелками).

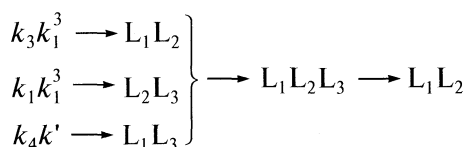
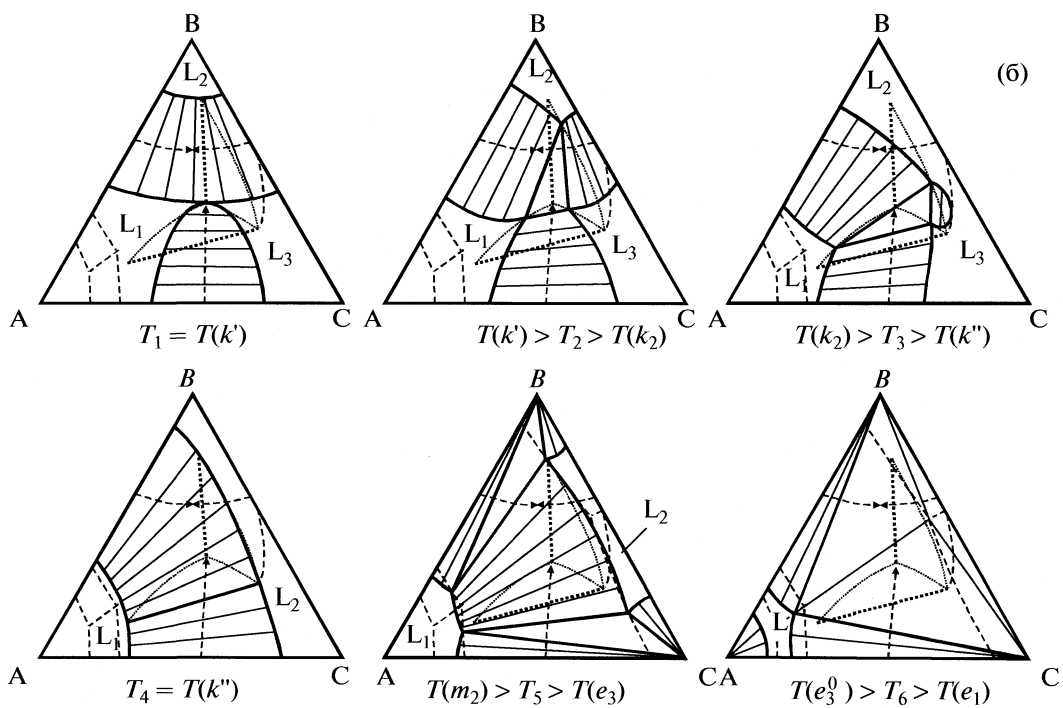
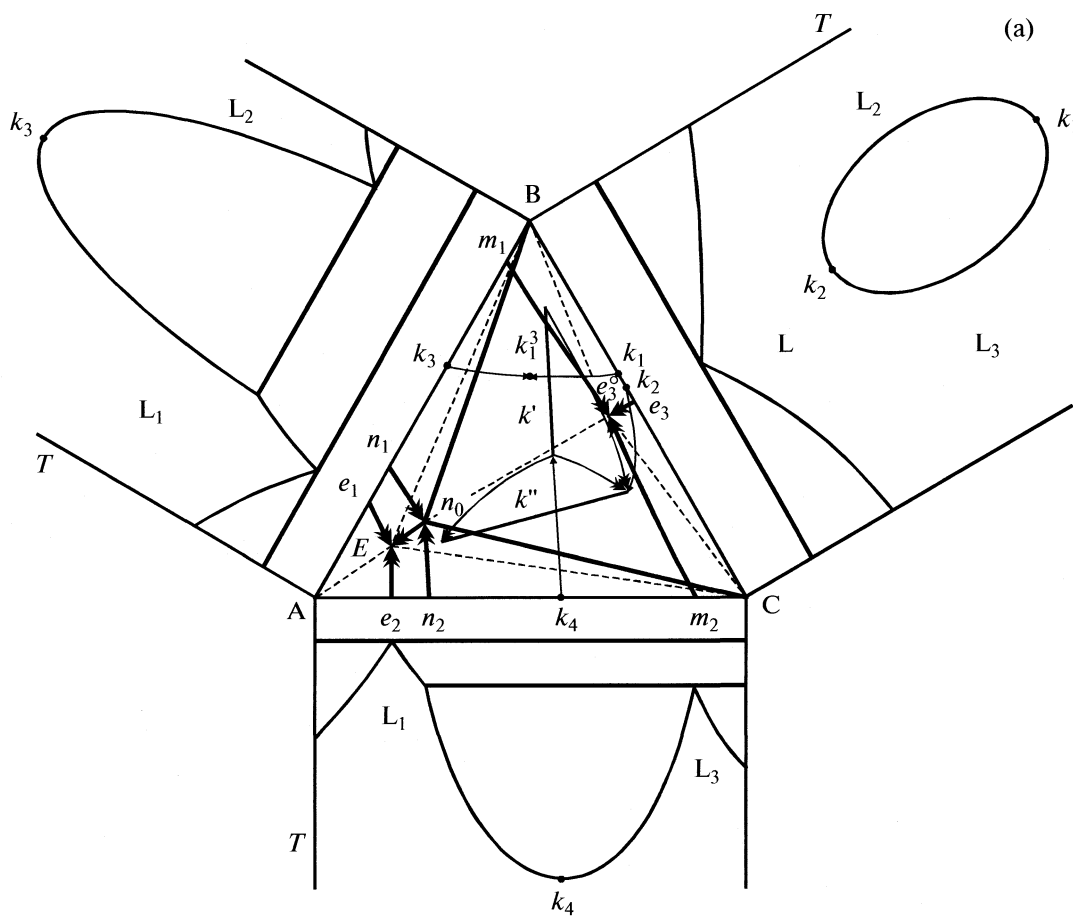
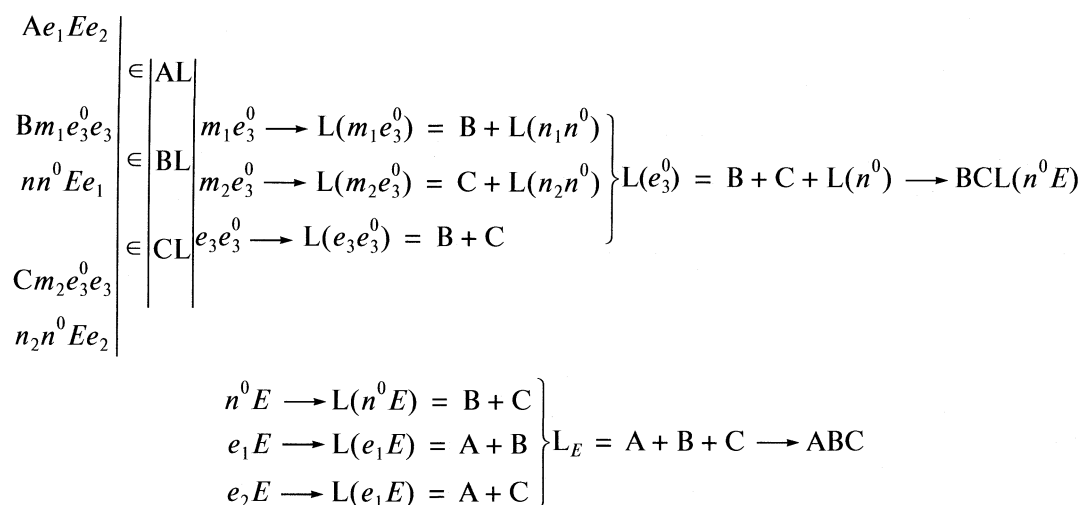


Рис. 2. $T-x_1-x_2$ -диаграмма (а) с двумя бинарными монотектиками в системах АВ и АС и одной бинарной диаграммой плавкости с замкнутой областью расслоения жидкости (ВС), изотермические сечения (б) при следующем соотношении температурных инвариантов: $T(k_1 > k_3 > k_1^3 > k_4 > k' > k_2 > k'' > B > C > m_1 > m_2 > A > e_3 > (n^0) e_3^0 > e_1 > e_2 > E$, где символы: k_1^3 — температура встречи критических кривых, k', k'' — критические коноды. Штриховыми линиями на изотермических диаграммах показаны проекции сопряженных линий трехфазных моновариантных объемов. Тонкими пунктирными линиями обозначены критические кривые расслоения жидкости, полужирным пунктиром — критические коноды.





Символы в скобках обозначают составы жидких фаз в точке (один символ с индексом) либо изменение составов жидкостей вдоль кривой (два символа с соответствующими индексами).

Представленные диаграммы состояния, безусловно, не исчерпывают все возможные варианты расслоения жидкости в тройных системах. Однако использование изложенных методологических принципов полного анализа фазовых состояний в рассмотренных моделях T – x_1 – x_2 -диаграмм состояния позволяет проводить моделирование и при иных сочетаниях бинарных систем с расслоением фазы, что может оказаться полезным для адекватного отображения экспериментальных данных при исследовании изотермических диаграмм реальных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vogel R. Die Heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 1959. 728 s.
2. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика / Пер. под ред. В.А. Михайлова. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
3. Халдояниди К.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1371.
4. Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 2004. 382 с.
5. Халдояниди К.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1360.
6. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 190 с.
7. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 4. С. 1087.
8. Халдояниди К.А. // Там же. 2005. Т. 50. № 12. С. 2084.
9. Крупаткин И.Л. // Журн. общ. химии. 1952. Т. 22. № 7. С. 184.
10. Журавлев Е.Ф. // Там же. 1959. Т. 29. № 10. С. 3178.
11. Журавлев Е.Ф. // Там же. 1960. Т. 30. № 1. С. 7.
12. Журавлев Е.Ф. // Там же. 1960. Т. 30. № 1. С. 12.
13. Журавлев Е.Ф. // Там же. 1960. Т. 30. № 1. С. 1061.
14. Журавлев Е.Ф. // Там же. 1961. Т. 31. № 4. С. 1404.
15. Крупаткин И.Л., Решенцова Е.П. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 3. С. 556.

УДК 541.12.03

О ПОЛЯРИЗАЦИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2009 г. К. Б. Поялков*, С. М. Гаврилкин**, С. С. Бацанов**

*Московский институт электронной техники, Зеленоград

**Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка Московской области

E-mail: batsanov@gol.ru

Поступила в редакцию 28.10.2008 г.

Измерены диэлектрические проницаемости (ϵ) ионных кристаллов LiF, NaCl, KBr разной дисперсности. Обнаружено прогрессивное увеличение ϵ при росте дисперсности кристаллов вплоть до $\sim 10^5$. Сделан вывод, что этот эффект необходимо учитывать при определении эффективных зарядов атомов по методу Сцигетти в случае измерения ϵ порошков.

Использование диэлектрической проницаемости для изучения полярности химических связей основано на сравнении величин ϵ и n^2 (n — показатель преломления): для ковалентных веществ $\epsilon = n^2$, для полярных соединений $\epsilon > n^2$. Общая поляризация твердых тел:

$$P_m = V_m(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2), \quad (1)$$

где V_m — мольный объем, равняется сумме атомной (P_a) и электронной (P_e) поляризаций

$$P_m = P_a + P_e, \quad (2)$$

если атомы имеют заряды и могут смещаться в поле, и равна P_e , если связь ковалентная, и смещаться в поле могут только электроны. Поэтому разность величин $\epsilon - n^2$ лежит в основе различных методов определения полярности связи [1–3].

Измерения ϵ и n^2 в нашей лаборатории проводились, как правило, на поликристаллических образцах, и в ряде случаев мы столкнулись с резким увеличением ϵ в порошках, подвергнутых действию взрыва [4, 5], при неизменной атомной структуре, показателе преломления и плотности. Единственное, что изменилось в сохраненных после ударного сжатия образцах, была их дисперсность — резкое уменьшение размеров кристаллитов.

Настоящая работа посвящена специальному исследованию влияния дисперсности типичных ионных кристаллов — LiF, NaCl и KBr — на их диэлектрические свойства. Образцы для измерений ϵ готовились растиранием монокристаллов этих веществ и просеиванием их через фильтры с размерами ячеек 150, 300 и 700 мкм. Опыты проводились в ячейке-конденсаторе по методике, описанной в [6].

В таблице приведены результаты измерений порошков, разделенных по фракциям с размерами $r < 150$ мкм (мелкий), $150 > r > 300$ мкм (средний), $r > 700$ мкм (крупный), а также литератур-

ные значения ϵ для монокристаллов из [7]. Кроме того, были изучены наноразмерные порошки, полученные из насыщенных растворов растертых монокристаллов NaCl и KBr в воде при добавлении ацетона, и кристаллов LiF, размолотых в планетарной мельнице. Дробление кристаллов не влияло существенным образом на проводимость, которая повышалась от долей микросименса для крупных частиц до единиц микросименса для мелкой фракции, а наноразмерные порошки имели проводимости в диапазоне 12–16 мкСм.

Как видно, уменьшение размеров частиц сильно влияет на значение ϵ . Поскольку при дроблении кристаллов плотность и показатель преломления не изменяются или немного уменьшаются, причину повышения диэлектрической проницаемости следует искать в увеличении поверхности твердых тел, на которой межатомные расстояния и координационные числа отличаются от этих характеристик в объеме тела. Очевидно, что по мере дробления зерна доля поверхностных атомов растет и в нанобразцах она может сравниться с числом “объемных” атомов.

В настоящее время отсутствует количественная зависимость $\epsilon = f(r)$, но все изученные к настоящему времени вещества с повышенными значениями диэлектрической проницаемости обладают одинаковой особенностью — наличием в структуре неодинаковых значений межатомных

Диэлектрические проницаемости порошков щелочных галогенидов

Вещество	Монокристалл	Крупный	Средний	Мелкий	Нано
LiF	8.6	15.3	23.2	41.1	3.3×10^5
NaCl	5.3	39.8	97.0	7500	2.8×10^5
KBr	4.8	9.0	23.2	60.4	3.7×10^5

расстояний в первой координационной сфере [8, 9]. Так, в BaTiO_3 переход из кубической в тетрагональную фазу сопровождается увеличением ϵ от 10 до 1000 с деформацией полиэдра TiO_6 и соответствующим изменением расстояний [10]:

$$\frac{(\text{Ba-Ti})_{\max} - (\text{Ba-Ti})_{\min}}{(\text{Ba-Ti})_{\max} + (\text{Ba-Ti})_{\min}} = 0.012, \quad (3)$$

причем изменения возрастают по мере дробления зерен.

В щелочно-галогенных кристаллах наблюдаются изменения межатомных расстояний при переходе от объемных к наноразмерным образцам. Так, в NaCl параметр элементарной ячейки уменьшился от 5.630 до 5.614 Å, в частицах LiF — от 4.018 до 3.981 Å [11]. По усовершенствованной методике структурного анализа установлено, что $d(\text{K-I}) = 3.473$ Å на поверхности кристалла и 3.533 Å в следующем слое [12], что значительно больше структурных искажений в BaTiO_3 .

Механизм влияния поверхностности кристалла на диэлектрическую проницаемость подлежит изучению, но ясно, что различие расстояний создает дипольные моменты на поверхности ионных кристаллов, которые увеличивают их поляризацию и могут ориентировать молекулы полярных жидкостей при контакте с порошком (см. [6]).

Подстановка высоких значений ϵ наночастиц в уравнении (1) ведет к равенству мольной поляризации и объема, что, согласно критерию Герцфельда, для оптического диапазона должно означать металлическое состояние, однако в нашем

случае проводимость дисперсных образцов LiF , NaCl , KBr не превышала несколько микроси-менс. С практической точки зрения, размерный эффект следует учитывать при определении эффективных зарядов атомов по методу Сцигети в случае измерения ϵ в порошкообразных неорганических соединениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Szigeti B.* // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. P. 155.
2. *Phillips J.C.* // Rev. Modern Phys. 1970. V. 42. № 3. P. 317.
3. *Бацанов С.С.* // Усп. химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1201.
4. *Бацанов С.С., Мороз Э.М., Дербенева С.С. и др.* // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. № 5. С. 843.
5. *Бацанов С.С., Дулепов Е.В., Мороз Э.М. и др.* // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7. № 2. С. 268.
6. *Бацанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. № 9. С. 686
7. *Шаскольская М.П.* Акустические кристаллы. М.: Наука, 1982. 632 с.
8. *Abdulkhadar M., Thomas B.* // Phys. Stat. Solid. 1995. V. 150. № 2. P. 755.
9. *Subramanian M.A., Li D., Duan N. et al.* // J. Solid State Chem. 2000. V. 151. № 2. P. 323.
10. *Smith M.B., Page K., Siegrist Th. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 22. P. 6955.
11. *Boswell F.W.C.* // Proc. Phys. Soc. 1951. V. A64. № 5. P. 465.
12. *Okazawa T., Nishimura T., Kido Y.* // Phys. Rev. 2002. V. B66. P. 125402.

УДК 669.4'76.017.11

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ–ПАР ПРИ ПОНИЖЕНИИ ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ СВИНЕЦ–ВИСМУТ

© 2009 г. В. Н. Володин

Институт ядерной физики Национального ядерного центра Республики Казахстан, Алматы

E-mail: volodin@inp.kz

Поступила в редакцию 31.10.2008 г.

На основании величин давления пара составляющих в системе свинец–висмут рассчитаны границы фазовых переходов жидкость–пар при пошаговом на один порядок понижении давления в системе от 0.1 МПа до 1 Па. Установлено появление нераздельно кипящей жидкости при давлении менее 19.3 кПа. Сделан вывод, что причиной технологических затруднений при дистилляционном разделении системы на составляющие в вакууме стало появление азеотропной смеси вблизи свинцового края диаграммы состояния.

Определению давления пара составляющих системы свинец–висмут посвящено значительное количество работ [1–10], что обусловлено известными технологическими затруднениями дистилляционного разделения жидких растворов на составляющие. Исследования выполнены методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей [1–5], струи [6–8], комбинированным методом Ленгмюра–Кнудсена [9] и др. Авторами [10] проанализированы и обобщены активности и коэффициенты активности системы, полученные разными исследователями, представленные в виде температурно-концентрационных зависимостей в интервале 350–700°C.

При значительном расхождении результатов исследований общим является установление отрицательного отклонения от закона идеальных растворов и предположение о силах взаимодействия между атомами разноименных металлов и возможности образования структурных групп [6]. При этом из термодинамических данных не вытекает причина технологических затруднений при дистилляционном разделении системы на составляющие. Границы фазового перехода жидкость–пар при атмосферном давлении также свидетельствуют о возможности осуществления указанного процесса ректификацией или реиспарением конденсата [8].

Поскольку дистилляционные процессы разделения металлов осуществляют, как правило, в среднем вакууме важным является нахождение границ фазового перехода (температуры кипения металлических растворов и соответствующего ей состава паровой фазы) при низких давлениях. В этой связи нами прослежено изменение границ фазового равновесия жидкий раствор–пар при пошаговом понижении давления на один порядок в интервале 10^5 –1 Па. В связи с невозможно-

стью кипения жидких металлических растворов вследствие высокой плотности образующих их металлов температуру кипения считали равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара свинца и висмута в соответствии с законом Дальтона равна 0.1 МПа или другому давлению внутри указанного выше интервала. Использование этой методики для системы кадмий–цинк [11] показало совпадение расчетных температур кипения и полученных прямым измерением.

Зависимость давления пара элементов от температуры экспоненциальна, а в виде $\ln p_i = A/T + B$ является линейной функцией как для чистого металла, так и для определенной концентрации металла в сплаве. Представление коэффициентов A и B в виде функций концентрации металлов $f(x_i)$ позволяет аппроксимировать весь массив экспериментальных данных. В этой связи величины давления пара свинца (p_{Pb}) и висмута (p_{Bi}) над жидкими растворами свинец–висмут, определенные нами методом потока [8], представлены выражениями:

$$\ln p_{Pb}[\text{Па}] = (11569x_{Pb}^3 - 25371x_{Pb}^2 + 20129x_{Pb} - 28492.3)T^{-1} - 7.368x_{Pb}^3 + 16.956x_{Pb}^2 - 13.718x_{Pb} + 26.651 + \ln x_{Pb}, \quad (1)$$

$$\ln p_{Bi}[\text{Па}] = (-11569x_{Pb}^3 + 26690.5x_{Bi}^2 - 22766x_{Bi} - 13071.5 + 4094 \ln x_{Bi})T^{-1} + 7.368x_{Bi}^3 - 16.2x_{Bi}^2 + 12.206x_{Bi} + 19.5033 - 0.91 \ln x_{Bi}, \quad (2)$$

где x_{Pb} и x_{Bi} – атомные доли свинца и висмута в сплаве, T – температура, К.

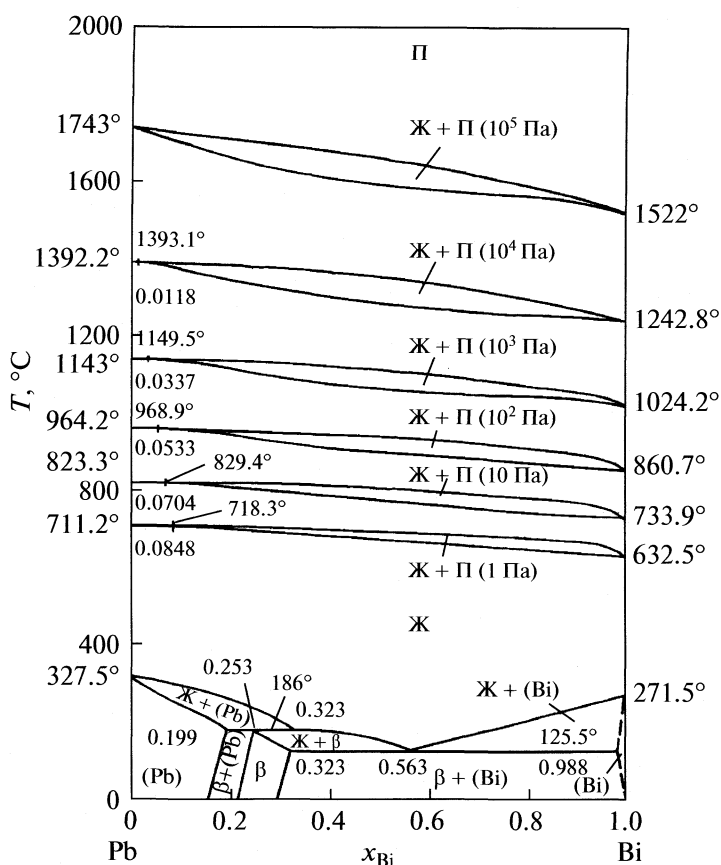


Рис. 1. Диаграмма состояния системы свинец—висмут.

Общая погрешность измерений (7.71%) определена как сумма относительных погрешностей независимых измерений: температуры — 1% (от нижнего предела), давления — 0.5%, взвешивания — 0.1%, химического анализа 1%, аппроксимации экспериментальных данных 5.11%.

Состав паровой фазы (концентрацию свинца y_{Pb} и висмута y_{Bi} в паре) при температуре кипения определяли на основании уравнения Клапейрона—Менделеева: $p_i V = n_i RT$, откуда

$$y_{\text{Pb}}(y_{\text{Bi}}), \text{ ат. доли} = \frac{n_{\text{Pb}}(n_{\text{Bi}})}{n_{\text{Pb}} + n_{\text{Bi}}} = \frac{p_{\text{Pb}}(p_{\text{Bi}})}{p_{\text{Pb}} + p_{\text{Bi}}},$$

где n_{Pb} и n_{Bi} — число молей свинца и висмута в паровой фазе.

На основании зависимостей (1), (2) диаграмма состояния свинец—висмут [12] дополнена фазовыми переходами жидкость—пар (рис. 1) при разном давлении, фрагменты которых в увеличенном масштабе для области существования азеотропных смесей приведены на рис. 2. Из приведенных данных видно, что понижение давления от 10^5 до 1 Па сопровождается сужением области сосуществования жидкости и пара по

температуре. При этом, начиная с давления 10^4 Па, на диаграмме состояния появляется азеотропная смесь (при $x_{\text{Bi}}^{\text{аз}} = 1.18$ ат. % Вi в сплаве) с температурой кипения 1666.1 К (1393°C). Понижение давления (температуры кипения растворов) сдвигает состав азеотропа в область более высоких концентраций висмута. Это находится в соответствии с третьим законом Вревского: при изменении температуры раствора, кривая давления пара которого имеет минимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в противоположных направлениях.

При давлении в системе, равном 1 Па, нераздельно кипящая жидкость соответствует концентрации 8.48 ат. % висмута при 991.3 К (718.3°C). Исходя из формы границ области сосуществования жидкости и пара при низких давлениях справа и слева от азеотропного состава технологически возможно разделение свинца и висмута повторением процесса дистилляция—конденсация с обогащением паровой фазы висмутом для сплавов в интервале концентраций висмута в растворе $x_{\text{Bi}}^{\text{аз}} = 100$ ат. % Вi, и свинцом — при $x_{\text{Bi}}^{\text{аз}} = 0$.

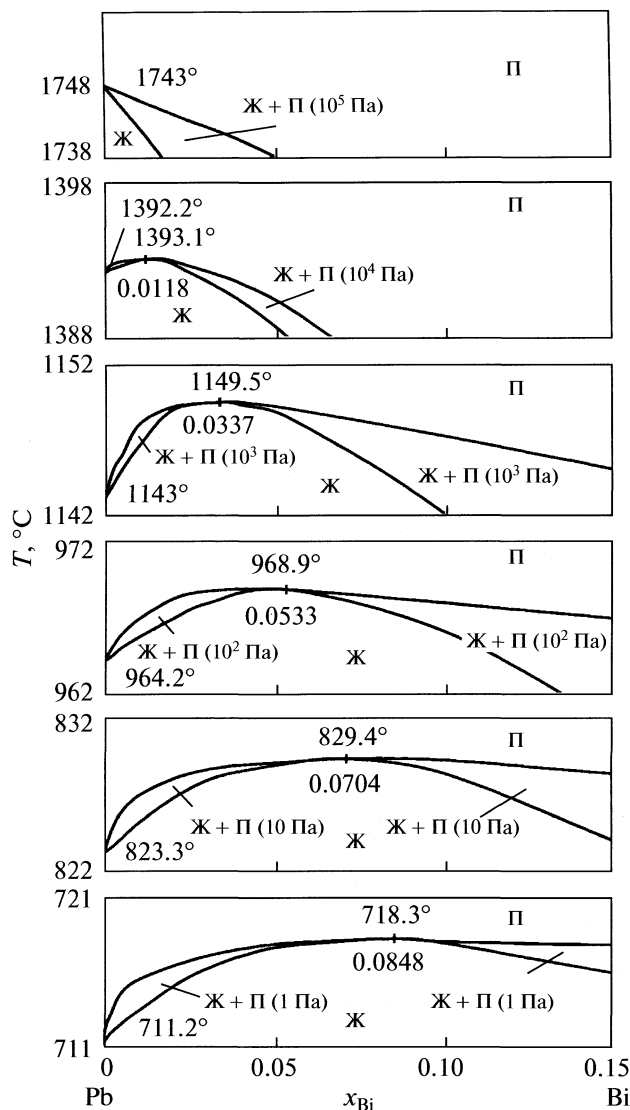


Рис. 2. Фрагменты фазового перехода жидкость–пар в системе свинец–висмут при разном давлении.

Температура кипения азеотропной смеси $T_k^{аз}$ понижается с уменьшением давления в системе, линейно зависит от изменения состава азеотропа

($x_{Bi}^{аз}$, ат. доли): $T_k^{аз}, K = -9193x_{Bi}^{аз} + 1751.8$, и пересекает ординату температуры свинцового края диаграммы состояния при 1751.8 К (1478.8°C). Последнее соответствует давлению 19300 Па (~0.2 атм), ниже которого обнаружено существование нераздельно кипящей жидкости. Температура кипения свинца при атмосферном давлении равна по нашим данным 2016 К (1743°C), что лежит вне интервала погрешностей экспериментов. Затруднения разделения системы свинец–висмут испарением в вакууме обусловлены появлением при понижении давления азеотропной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еременко В.Н., Еременко О.М., Бруевич Т.П. // Укр. хим. журн. 1951. Т. 17. № 5. С. 658.
2. Moldovan P. // Bul. Inst. Polittchn. Gh. Gheorghiu-Dej. Bucuresti. Ser. Chim.-Met. 1977. V. 39. № 1. P. 107.
3. Майорова Е.А., Морачевский А.Г., Гершкович И.Л. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 7. С. 1519.
4. Sugimoto Eisuke, Kuwata Shigeki, Kozuki Zensaku // J. Mining and Met. Inst. Jap. 1981. V. 97. № 1125. P. 1199.
5. Кубашевский О., Оллокк С.Б. Металлургическая термодинамика. М.: Химия, 1982. С. 352, 354.
6. Сенюта С.Ю., Есютин В.С., Тазиев Ж.Ш. // Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР. 1965. Т. 13. С. 22.
7. Нургалиев Д.Н., Есютин В.С., Любман Л.Я. Давление паров свинца и висмута в системе свинец–висмут // Институт металлургии и обогащения. Алма-Ата. 1972. Деп. в КазНИИНТИ № Р 47/27.11.72.
8. Володин В.Н. // Компл. исп. мин. сырья. 2003. № 1. С. 9–12.
9. Кунчев Н., Добрев Н. // Рудодобив металлургия. 1971. Т. 26. № 8–9. С. 46.
10. Громов Б.Ф., Шматко Б.А. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 1996. № 4. С. 35.
11. Володин В.Н. // Компл. исп. мин. сырья. 2007. № 3. С. 75.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1966. Т. 1. 992 с.

ДИСКУССИИ

УДК 541.14

ПАРАДОКСЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ИХ РАЗРЕШЕНИЕ

© 2009 г. Р. Р. Салем

E-mail: robertsalem@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2008 г.

Показано, что многие спорные вопросы, связанные с результатами электрохимического эксперимента и их интерпретацией решаются на основании общих принципов термодинамики и электростатики.

Гипотеза Аррениуса о самопроизвольной электролитической диссоциации привела к появлению многочисленных модельных представлений строения межфазных границ: ионная атмосфера и среднеионный коэффициент активности Дебая–Хюккеля, представления о плотном и диффузном двойном слое в теории Гельмгольца–Гуи–Чапмена–Штерна–Грэма, ионное равновесие в уравнении Нернста, ионный перенос в электрохимической кинетике и явлениях электропроводности и т.д. Формализм этих представлений по большей части не обеспечивается независимыми экспериментами и зачастую вступает в противоречие с результатами опыта. В данном сообщении ключевые проблемы электрохимии адекватно решаются общими методами термодинамики и электростатики.

Электрохимическая наука, триумфально зародившаяся в трудах Гальвани, Вольты, Фарадея и др., потеряла свою значимость и предсказательную ценность после появления на свет гипотезы Аррениуса о самопроизвольной электролитической диссоциации. Эта гипотеза приобрела статус аксиомы, поскольку престиж Нобелевской премии, которой она была удостоена, затмил все ее недостатки, вынуждая подстраиваться под ее сомнительные постулаты. И уже более ста лет электрохимия ограничивается накоплением экспериментальных данных. Многочисленные модельные представления, которые подчас противоречат реальной действительности, практически не раскрывают физику явлений на межфазных границах. И, как результат этого, отсутствие предсказательных закономерностей. Формализм основных положений электрохимии опирается в области равновесных состояний на уравнение Липпмана, адсорбционную формулу Гиббса, уравнения Нернста, Дебая–Хюккеля, в области неравновесных явлений — на эмпирическое соотношение Тафеля, а при описании кинетики электродных процессов — на концепции Фольмера, Эрдеи–Груза, Гейровского и др., интерпретация электропроводности основана на представлениях Кольрауша, дополненных некоторыми модификациями, Фалькенхагена, Вина и др. [1].

Большая часть экспериментальных фактов трактуется с помощью моделей, пригодных в частных случаях и, как правило, не представляющих предсказательной ценности. Однако, перечисленные выше соотношения неадекватно отражают то или иное явление в общем или неправильно интерпретируются за счет использования сомнительных гипотез.

Здесь будут представлены лишь некоторые разделы физики межфазных явлений в их традиционной трактовке и предложены решения недомненных вопросов, возникающих при сравнении опыта и теории.

Электрокапиллярность

Наиболее известно и широко распространено уравнение Липпмана [2], устанавливающее связь поверхностного натяжения (поверхностной энергии) с потенциалом на межфазной границе. Это соотношение получено при рассмотрении энергии Гиббса межфазной границы как плоского конденсатора с объемным зарядом Q и разностью потенциалов на его обкладках $\Delta\chi$

$$dG = \gamma d\Omega + \Delta\chi dQ, \quad (1)$$

из которого следует основное уравнение, известное как формула Липпмана:

$$(d\gamma/d\Delta\chi) = q, \quad (2)$$

где $q = Q/\Omega$ — поверхностная плотность стороннего свободного заряда металла, $\Delta\chi$ — скачок потенциала межфазной границы. В координатах $\gamma - \Delta\chi$ уравнение (2) представляется параболой, в вершине которой $d\gamma/d\Delta\chi = 0$. В связи с этим потенциал вершины параболы называют потенциалом нулевого заряда (ПНЗ) или точкой нулевого заряда (ТНЗ) [3, 4]. Однако в современной литературе физический смысл ПНЗ так до сих пор и не конкретизирован, хотя уже по чисто формальным соображениям из уравнения параболы

$$\gamma = -a\phi^2 - b\phi \quad (3)$$

следует, что

$$(d\gamma/d\phi) = -2a\phi - b. \quad (4)$$

Из общих свойств параболы вытекает, что

$$\alpha = -\frac{1}{2}\left(\frac{d^2\gamma}{d\varphi^2}\right) = -\frac{C}{2}, \quad b = (-2\gamma_{\max}C)^{1/2}, \quad (5)$$

где $C = d^2\gamma/d\varphi^2$.

Таким образом, определяются все параметры параболы, если из независимых экспериментов известна емкость (C) и поверхностное натяжение ($\gamma_{\max}$) межфазной границы в вершине параболы (электрокапиллярный максимум (ЭКМ)). По физическому смыслу коэффициент b уравнения (4) есть свободный (электронный) заряд поверхности металла и может быть вычислен на основе электронно-статистической теории (см. [5, 6]).

Например для ртути в водном растворе $\sigma^{\text{Hg-H}_2\text{O}} \sim 33 \text{ мКл/см}^2$.

Таким образом, правая часть уравнения Липмана (2) может быть записана в виде [7]:

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Delta\chi}\right) = -\sigma = -C\Delta\chi - \sigma_e. \quad (6)$$

Поскольку в электрокапиллярном максимуме $\Delta\sigma = 0$, то $\sigma_e = \sigma^{\text{связ}}$ — другими словами — свободный заряд поверхности металла полностью компенсируется зарядом диполей растворителя — “связанным зарядом”. Теперь задача определения параметров экк сводится к определению свойств двойного слоя, обязанных поляризационным взаимодействиям в среде.

В [6] приводится фундаментальное уравнение электрокапиллярности

$$(\partial\gamma/\partial\Delta\chi) = -(\sigma^{\text{своб}} + \sigma^{\text{связ}}), \quad (7)$$

где $\sigma^{\text{своб}}$, $\sigma^{\text{связ}}$ — поверхностные плотности свободного и связанного зарядов. Свободный заряд — электрический заряд, способный перемещаться на макроскопические расстояния под влиянием электрического поля. Заряды, входящие в состав нейтральных молекул, называются связанными зарядами [6]. В общем случае правая часть (7) представляет собой полный заряд поверхностного слоя в усредненном электростатическом поле E , обеспечивая устойчивое состояние поверхностного слоя за счет компенсации сил электростатического и неэлектростатического происхождения [8].

Контакт металла с жидкой средой в работе [6] представлен в виде

$$d\gamma = -(\sigma^{\text{своб}} + \sigma^{\text{связ}})d\Delta\chi = -\frac{\sigma^{\text{связ}}}{n_D^2}d\Delta\chi = \quad (8)$$

$$= -\frac{N_0}{n_D^2}\left[p_0 \operatorname{tg} \frac{p_0 E}{k_B T} + \alpha E\right]d\Delta\chi,$$

где $(\sigma^{\text{своб}} + \sigma^{\text{связ}}) = \frac{E}{4\pi} = \frac{4\pi\sigma^{\text{связ}}}{4\pi\epsilon} \approx \frac{\sigma^{\text{связ}}}{n_D^2}$ см. [8, 9].

Локальное электростатическое поле E , формиру-

емое диполями жидкой среды $E = \frac{4\pi\sigma^{\text{связ}}}{n_D^2} = \theta\sigma^{\text{связ}} =$

$$= \theta N_0(p^{\text{ориент}} + p^{\text{деформ}}) = \theta N_0\left(p_0 \operatorname{th} \frac{p_0 E}{k_B T} + \alpha E\right), \text{ в}$$

условиях самосогласования $E = \theta N_0 p_0 / (1 - \theta N_0 \alpha)$, а проекция вектора дипольного момента p по направлению вектора E при насыщении ($\operatorname{tg} p_0 E / k_B T = 1$) имеет вид $p = p_0 + \alpha N_0 p_0 / (1 - \theta N_0 \alpha) = p_0 \beta$ (здесь и везде далее $\theta = 4\pi / n_D^2$, N_0 , p_0 , α — плотность, дипольный момент и поляризуемость молекул среды, а коэффициент самосогласования $\beta = (1 - \theta N_0 \alpha)^{-1}$). Отметим, что пространственная ориентация диполей среды [10] подчиняется условию пространственного квантования.

Диэлектрическую функцию $\epsilon \approx n_D^2$ межфазной границы, которую примем независимой от поля E , далее будем считать постоянной.

Из (8) следует формула понижения поверхностной энергии $\Delta\gamma$ металла, погруженного в конденсированную среду, в зависимости от потенциала

$$\gamma_{\max} - \gamma = \frac{N_0}{n_D^2} \times \quad (9)$$

$$\times \left[p_0 (\Delta\chi - \Delta\chi_{\max}) + \frac{e\alpha}{p_0 \beta} (\Delta\chi^2 - \Delta\chi_{\max}^2) \right],$$

где $\Delta\chi$ и $\Delta\chi_{\max}$ — скачки потенциала для заряженной поверхности и в точке электрокапиллярного максимума, $\gamma_{\max}$ — поверхностное натяжение в ЭКМ. В координатах $\gamma - \Delta\chi^2$ это уравнение прямой за исключением узкой области потенциалов вблизи ЭКМ (см. табл. 1 в [11]). При отсчете потенциала от ЭКМ анодная ветвь параболы несколько круче катодной, что, как будет показано далее, сопряжено с изменением вектора поля E . Из (9) следует, что скачок потенциала (измеренный от точки в объеме среды до среднего электростатического потенциала незаряженного металла) определяется молекулярными параметрами контактирующей среды

$$\Delta\chi_{\max} = -p_{01}^2 \beta / e\alpha. \quad (10)$$

Незаряженный металл в водном растворе приобретает потенциал -2.2 В [12].

Электродный потенциал и ЭДС гальванической пары

Современная теория электрохимии рассматривает скачок потенциала на границе раздела двух фаз (например, металл—раствор) как результат равновесия заряженных ионов контактирую-

ших фаз через равенство электрохимических потенциалов этих частиц посредством привлечения некоторых модельных представлений [3, 13]. При этом используются не определяемые на опыте параметры, такие как внешний, внутренний, поверхностный потенциалы, измерить которые по отдельности не представляется возможным. Это приводит в конечном итоге к путанице при анализе опытных результатов, особенно в вопросах, связанных с адсорбцией и кинетикой. В эксперименте измеряется всегда разность полных скачков потенциала исследуемого металла и металла сравнения независимо от модели строения двойного слоя. Следует различать лишь скачки потенциалов на границе металл–раствор и металл–металл (в отдельных случаях необходимо учитывать также и скачки потенциала на границе разных растворов). Очевидно, что акцент теоретической интерпретации скачка потенциала должен сместиться на рассмотрение строения (структуры) соприкасающихся фаз и характера их взаимодействия, описываемых общими законами электростатики или электродинамики.

В электростатике [7] скачок потенциала на любой межфазной границе записывается в виде известного соотношения

$$\int d\Delta\chi = -\int \theta \sigma dz. \quad (11)$$

Здесь $\theta = 4\pi/n_D^2$, $dz = d\sigma/e\Sigma N_i$ — протяженность межфазного слоя, в котором реализуется скачок потенциала, N_i — плотность частиц i -го сорта, составляющих данный раствор. Для двухкомпонентной системы

$$\begin{aligned} \sigma &= N_1(p_{01} + \alpha_1 E) + N_2(p_{02} + \alpha_2 E) = \\ &= N_1 p_{01} \beta \left(1 + \frac{\Delta p}{p_{01} \beta} x \right), \end{aligned} \quad (12)$$

где N_1 и N_2 — плотность молекул растворителя и растворенного вещества, и $p_{02} - p_{01} = \Delta p$ — разность дипольных моментов этих веществ; $(\alpha_2 - \alpha_1)/p_{01}\beta$ — за малостью пренебрегаем, $x = N_2/N_1$, β — коэффициент самосогласования (см. выше).

После интегрирования (11) для раствора с концентрацией x получаем соотношение:

$$\begin{aligned} \Delta\chi(C) &= \Delta\chi^0 + \frac{N_1(p_{01}\beta)^2}{2\theta e} \left[1 - \left(1 + \frac{\Delta p}{p_{01}} x^2 \right) \right] = \\ &= -\frac{p_{01}^2 \beta}{e\alpha_1} + \frac{N_1(p_{01}\beta)^2}{2\theta e} \left[1 - \left(1 + \frac{\Delta p}{p_{01}} x^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

Скачок потенциала в точке ЭКМ для индивидуальной жидкости (растворителя) $\Delta\chi = -p_{01}^2 \beta / e\alpha_1$ получен ранее (10).

Из (13) видно, что смещение потенциала незаряженного металла в зависимости от концентрации растворенного вещества в значительной сте-

пени определяется соотношением дипольных моментов компонентов среды и поляризуемостей молекул. В традиционной электрохимии это смещение носит название эффекта Есина—Маркова.

ЭДС гальванической пары

Измерить потенциал отдельного электрода в принципе невозможно. Измерить можно лишь разность потенциалов двух металлов по схеме (обычно называемой нормально разомкнутой цепью)



Обходя этот контур по часовой стрелке, имеем

$$-\Delta\chi_S^{M_1} + V + \phi_{V'}^{M_1} - \phi_{V'}^{M_2} + \Delta\chi_S^{M_2} = 0. \quad (14)$$

Заменим скачки потенциалов на эквивалентные соотношения $\Delta\chi = W + \mu_e$ [14]. Состояние электронов в изолированных проводниках характеризуется химическими потенциалами $\mu_e^{M_1}$ и $\mu_e^{M_2}$ и работами выхода $W_V^{M_1}$ и $W_V^{M_2}$

$$\begin{aligned} &-(W_S^{M_1} + \mu_e^{M_1})/e + V + (W_V^{M_1} + \mu_e^{M_1})/e - \\ &-(W_V^{M_2} + \mu_e^{M_2})/e + (W_S^{M_2} + \mu_e^{M_2})/e = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Поскольку химический потенциал электрона металла μ_e^M является объемной характеристикой металла и не зависит от свойств контактирующей с ним среды, из (15) сразу следует, что измеряемая разность потенциалов V металлов 1 и 2

$$V = (W_V^{M_2} - W_V^{M_1})/e - (W_S^{M_2} - W_S^{M_1})/e. \quad (16)$$

Работа выхода, отмеченная в уравнениях нижними индексами “S”, существенно зависит от состояния и природы контактирующей с металлом среды. Разберем этот вопрос более подробно.

Контакт этих металлов сопровождается выравниванием уровней Ферми, вызванным мгновенным перетоком заряда с поверхности одного металла на поверхность другого. Проводник 1, теряя электроны, заряжается положительно, проводник 2, приобретая избыточные электроны, заряжается отрицательно. Перенос этих зарядов вызывает смещение энергетических уровней обоих проводников. В проводнике 1, заряженном положительно, энергетические уровни оказываются ниже, чем энергия таковых же в проводнике 2, относительно своих положений в незаряженном состоянии.

Поверхностный заряд на каждом металле создает внутри него дополнительный потенциал, который равномерно “поднимает” или “понижает” уровни электронов, а вместе с ними и химический потенциал. Как только уровни Ферми сравняются, причина, вызвавшая перетекание электронов из одного металла в другой, исчезает, поскольку против заполненных уровней провод-

ника 1 теперь располагаются заполненные с той же степенью заселенности уровни проводника 2. Между проводниками возникает равновесие, которому отвечает равновесная разность потенциалов $W_V^{M_1} - W_V^{M_2} = e\Delta\phi$, называемая контактной разностью потенциалов или разностью термодинамических работ выхода электрона. Контактная разность потенциалов создает для электронов, переходящих в проводник с большей работой выхода, потенциальный барьер высотой $e\Delta\psi$. Полученный результат справедлив для любого способа обмена электронами двух проводников. Количество электронов, перетекающих из одного проводника в другой, ничтожно мало и им можно пренебречь. Погружение обоих проводников в конденсированную среду приводит к резкому уменьшению работы выхода электрона, как в первом, так и во втором проводниках. Это является следствием того, что уровень энергии связанных электронов среды лежит значительно ниже уровня вакуума.

Поскольку электроны среды распределены равномерно по всему межэлектродному пространству, их химический потенциал во всем объеме среды постоянен. Поэтому в изолированных металлах погруженных в эту среду, работа выхода каждого из проводников понижается на одинаковую величину, связанную с понижением энергии электронов вследствие, например, сольватации. Контакт проводников по внешней цепи приводит к выравниванию уровней Ферми обоих металлов. Обогащенный электронами приэлектродный слой среды вблизи первого металла методом индукции мгновенно перераспределяется по всему объему среды, создавая вблизи поверхности второго металла такую же концентрацию носителей заряда. Поскольку уровни Ферми выравнивались и переход электронов осуществляется на один и тот же энергетический уровень в конденсированной среде, работы выхода обоих металлов сравниваются. Разность работ выхода электрона двух металлов, контактирующих через внешнюю измерительную цепь с одной и той же конденсированной средой, станет равной нулю, т.е.

$$W_S^{M_1} - W_S^{M_2} = \Delta W_S^{M_1/M_2} = 0. \quad (17)$$

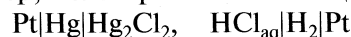
Тогда из (16) с учетом (17) следует, что

$$V = -(W_V^{M_1} - W_V^{M_2})/e. \quad (18)$$

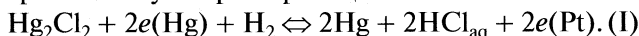
Другими словами, измеряемое падение напряжения на концах равновесной гальванической цепи в одной и той же поверхностно-инактивной среде равняется контактной разности потенциалов между металлами. Об этом свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные по сопоставлению разности точек нулевого заряда двух металлов [4].

Если электроны металла взаимодействуют со средой, эта работа может быть превращена в другие виды энергии, в частности, в электрическую.

Например, в электрохимической цепи



протекает суммарная реакция



Поскольку энергетические характеристики электронов металлов M_1 и M_2 неодинаковы ($\mu_e^{M_1} \neq \mu_e^{M_2}$) и они не компенсируют друг друга, то в записи уравнения химического сродства $\Delta G_{\text{x.p.}}$ реакции (I) необходимо учесть химические потенциалы электронов $\mu_e^{M_1}$, $\mu_e^{M_2}$ каждого из металлов гальванической цепи. В равновесии для реакции (I) энергия Гиббса $\Delta G_{\text{x.p.}} = 0$, т.е.

$$\Delta G_{\text{x.p.}} = 2\mu_{e\text{Hg}} + 2\mu_{\text{HCl}_{\text{aq}}} + 2\mu_{e(\text{Pt})} - \mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \mu_{\text{H}_2} - 2\mu_{e(\text{Hg})} = 0. \quad (19)$$

Химический потенциал есть парциально-мольная функция Гиббса

$$\mu_i = (\partial \Delta G / \partial n_i)_{T,p,n_j} = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i,$$

стандартная часть химического потенциала $\mu_i^0 = (\partial \Delta_i G^\circ / \partial n_i)_{T,p,n_j}$, где $\Delta_i G^\circ$ — энергия Гиббса образования вещества сорта i в стандартных условиях. Если учесть, что энергия Гиббса образования простых веществ в практической термодинамике принимается равной нулю, то уравнение (19) можно упростить:

$$\Delta G_{\text{x.p.}} = 2\mu_{\text{HCl}_{\text{aq}}} + 2\mu_{e(\text{Pt})} - \mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - 2\mu_{e(\text{Hg})} = 0. \quad (20)$$

Выразив химические потенциалы электронов металлов через поверхностные скачки потенциала и работы выхода, получим следующее уравнение

$$\Delta\chi_{\text{Pt}} - \Delta\chi_{\text{Hg}} = \frac{1}{e} \Delta W_S^{\text{Pt/Hg}} + \frac{1}{2e} \times \quad (21)$$

$$\times (\Delta_i G_{\text{HCl}_{\text{aq}}}^\circ - \Delta_i G_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ + k_B T \ln C_{\text{HCl}_{\text{aq}}} - k_B T \ln p_{\text{H}_2}).$$

Эту формулу можно распространить на любые реакции. Из уравнения (21) следует, что измеряемая разность потенциалов гальванического элемента определяется как химическим сродством реагирующих компонентов гальванической цепи, так и контактной разностью потенциалов, которую часто игнорируют, применяя для расчетов уравнение Нернста.

Емкость двойного электрического слоя

По возникшим еще в конце XIX в. представлениям, система металл—электролит подразделяется на три области.

1. Металл — область постоянного потенциала (по модели Друде — это средний электростатический потенциал)

$$\langle \varphi \rangle = V^{-1} \int \varphi(r) dr,$$

где $\varphi(r)$ — электростатический потенциал в точке r периодической решетки металла, V — объем металла, интегрирование ведется по этому объему.

2. Так называемый плотный или гельмгольцев слой, возникающий в результате того, что заряженный электрод притягивает ионы противоположного знака (неспецифическая адсорбция).

3. Диффузный, размытый слой ионов, образовавшийся вследствие термического броуновского движения последних. Теория этого слоя заложена Гуи и Чепменом на основе статистической механики заряженных ионов в бесструктурном диэлектрике с постоянной диэлектрической проницаемостью ϵ . В электрохимических процессах диффузная часть обычно второстепенна, так как падение потенциала в ней, даже в разбавленных растворах электролитов, на порядок меньше, чем в плотной, а в концентрированных растворах диффузная часть практически отсутствует. Тем не менее, именно этой области в последнюю половину 20 века уделялось наибольшее внимание не только для объяснения особенностей строения двойного слоя, но и в кинетике (достаточно напомнить о так называемых “исправленных тафелевских” зависимостях [1]), в коллоидной химии и в теории растворов электролитов (аналогом теории Гуи—Чепмена является теория Дебая—Хюккеля).

На этом основании измеряемая емкость интерпретируется в виде двух последовательно соединенных конденсаторов — один представляет плотный слой, другой — диффузный. В подобной схеме замещения измеряемая емкость меньше самой меньшей из емкостей и сильно зависит от соотношения емкостей конденсаторов. Приравнивание одной из емкостей (как правило, плотной части двойного электрического слоя (ДЭС) к постоянной величине не исправляет положения и дает лишь представление о тенденции изменения емкости в зависимости от тех или иных параметров.

Кроме этого аргумента можно привести ряд других сомнительных предположений (например, гипотеза об одновременной ориентации молекул растворителя противоположными зарядами диполей и даже ориентированных “плашмя”). Избежать этих недоразумений удастся на основе электромагнитной теории Максвелла, следствия из которой представлены ниже.

Второй дифференциал поверхностного натяжения есть термодинамическая емкость

$$C = \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \Delta \chi^2} \right) = \frac{d\sigma^{\text{своб}}}{d\Delta \chi} + \frac{d\sigma^{\text{связ}}}{d\Delta \chi} = C^{\text{своб}} + C^{\text{связ}}, \quad (22)$$

где $C^{\text{своб}}$, $C^{\text{связ}}$ — соответственно емкости, обусловленные свободными и связанными зарядами.

При микроскопическом рассмотрении $C^{\text{своб}}$ вызвана распределением электронной плотности за пределами поверхности металла ($z > 0$ “хвосты электронного распределения”), $C^{\text{связ}}$ является результатом электрической индукции $D = E + 4\pi P$ диполей среды, примыкающей к поверхности металла.

Из теории неоднородного электронного газа (см. [15, 16]) емкость двойного слоя, обусловленная неоднородным распределением свободных электронов с параметрами (R_M, ξ, δ) , представляется в виде

$$\tilde{C}^{\text{своб}} = \frac{\epsilon}{4\pi R_M (\xi - \text{tg} \delta)} \frac{(1 - \xi)^2}{\delta}. \quad (23)$$

В поле отрицательного заряда $C^{\text{своб}}$ уменьшается (за счет уменьшения $\text{tg} \delta$ — угла сдвига фаз падающей и отраженной электронной волны) не очень значительно, так что в первом приближении ее можно считать постоянной величиной.

Емкость связанного заряда металла есть емкость, вызванная поляризацией молекул соприкасающейся с металлом среды

$$C^{\text{связ}} = \frac{d\sigma^{\text{связ}}}{d\Delta \chi} = \frac{d\sigma^{\text{связ}}}{(-E)dz} = \frac{eN}{|E|}. \quad (24)$$

Другими словами, обратная величина емкости межфазного слоя в данной среде пропорциональна полю, созданному поляризованными диполями этой среды. При потенциале, несколько более положительном относительно ЭКМ, напряженность поля двойного слоя стремится к нулю, емкость в этих условиях запишем в виде

$$\lim_{E \rightarrow 0} C = \frac{N_0 p_0 \text{th}(p_0 E / k_B T)}{E} = \frac{N_0 p_0 e}{k_B T}.$$

В точке электрокапиллярного максимума $P_{e^{\text{своб}}} = P^{\text{связ}}$ на вольтфарадной кривой наблюдается сингулярность, емкость межфазной границы чистого растворителя равна нулю и увеличивается с увеличением концентрации растворенного вещества. Увеличение поля за счет стороннего заряда уменьшает емкость ДЭС. Однако, возникновение электродной реакции или распыление поверхности металла (увеличение площади за счет разрыхления поверхности) приводит к увеличению емкости в интервале потенциалов 1.5–2.0 В относительно потенциала экм для водных растворов. Обычно этот процесс маскируется выделением водорода.

Беспрепятственный выход металла в раствор возможен только при равенстве химических потенциалов электронов в металле и растворе между собой (т.е. $\mu_e^M = \mu_e^S$). В этом случае возможна обратная реакция $M^{z+} + ze \rightleftharpoons M$.

Энергия такой реакции определяется как стандартный электродный потенциал E^0 , отнесенный

к нормальному водородному электроду (НВЭ) Практически для всех металлов в водных растворах эта величина известна, для ртути, например $E_{\text{Hg/Hg}^{+2}}^0 = 0.798 \text{ В (НВЭ)} = 0.798 + 0.19 \approx 1.0 \text{ В}$ (относительно ЭКМ ртути). Таким образом, для наступления процесса диспергирования необходимо уровень Ферми ртути повысить на $\sim 1.0 \text{ эВ}$, а уровень энергии связанных зарядов воды понизить соответственно на $\sim 1.0 \text{ эВ}$. В этих условиях химические потенциалы электронов металла и среды сравниваются, появляется вероятность диспергирования металла в среду. Следовательно, критерием диспергирования металла в данной среде является условие:

$$E_{\text{дисперг}} = \varepsilon_F + E_{\sigma=0}^0$$

(здесь стандартный потенциал отсчитывается от потенциала незаряженного металла и выражен в электрических единицах).

Процессы диспергирования (эмульгирования — для ртути) особенно эффективны в неводных растворах. При потенциалах отрицательнее потенциала ЭКМ на 1.5–2.0 В наблюдается появление вблизи электрода “черного дыма” [17]. При этом увеличиваются измеряемые токи поляризации и емкость двойного слоя, что обычно приписывают процессам десорбции органических веществ. В точке ЭКМ емкости свободного и связанного зарядов компенсируют друг друга и на вольтфарадной зависимости возникает сингулярность, выражающаяся в том, что измеряемая емкость чистого растворителя становится равной нулю. Однако наличие растворенных веществ не только сдвигает потенциал ЭКМ, но и изменяет емкость.

В разбавленных растворах $E = \text{const}$ формула (24) имеет вид:

$$C = \frac{e\varepsilon}{4\pi\Sigma p_i x_i} = \frac{e}{\theta\Sigma p_i x_i}. \quad (25)$$

Зависимость емкости от концентрации растворенного вещества записывается в виде:

$$C = C_{x=0} + \frac{e}{\theta p_{01}} \ln\left(1 + \frac{\Delta p}{p_{01}\beta} x\right). \quad (26)$$

При $x = 0$ величина $C = C_0$ (емкость чистого растворителя в ЭКМ), которая увеличивается по мере увеличения концентрации растворенного вещества и в зависимости от соотношения $\Delta p/p_{01}$ может трансформироваться в “горбы” емкости.

Таким образом, без привлечения модельных представлений и опираясь лишь на законы термодинамики и электростатики, удастся непротиворечиво описать:

1) общую для всех электродных систем зависимость емкости от потенциала (поля);

2) появление минимума на вольтфарадной кривой в области ЭКМ,

3) причины появления «горбов» емкости вблизи ЭКМ.

Перенапряжение реакции выделения водорода

Реакция выделения водорода при разложении воды в течение первой половины XX века подвергалась многочисленным исследованиям, в результате чего было предложено несколько механизмов (Фольмера, Тафеля, Гейровского, Эрдеи-Груза и др.), носящих общее название механизм водородного перенапряжения.

Каждый из этих механизмов опирался на теорию ионной диссоциации Аррениуса, отличаясь друг от друга лишь некоторыми промежуточными стадиями. Каждый из предложенных механизмов предполагал зависимость плотности тока i от потенциала (перенапряжения $-\eta$) по эмпирическому уравнению Тафеля

$$\eta = a + b \lg i, \quad (27)$$

где η — разность потенциалов металла в равновесии и под током, $b = k_B T/e$, a — постоянная, характерная для данной системы). Теорию с опытом согласовывали, вводя в кинетическое уравнение различные подгоночные параметры, учитывающие степень заполнения, коэффициент переноса, возможность процессов рекомбинации и др.

Разногласия в обосновании различия коэффициента b при логарифме плотности тока i вдоль поляризационной кривой $\eta = \eta(\lg i)$ привели даже к попыткам обосновать величину b в области малых перенапряжений несостоятельной теорией безбарьерного разряда ионов водорода [18]. Коэффициент a , обычно связываемый с природой металла, в (27) различен в разных растворах [19, 20] и до сих пор его природа остается не раскрытой.

В рамках теории, развитой в [15], используя простые соотношения электродинамики, покажем формализм процесса электролиза на примере разложения воды на элементы (O_2 и H_2). Поскольку ток в гальванической цепи переносится как свободными $\sigma^{\text{своб}}$, так и связанными зарядами (зарядами диполей нейтральных молекул) $\sigma^{\text{связ}}$, запишем соотношение между плотностью тока и перенапряжением в стационарных условиях в виде цепочки равенств:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln i}{\partial \eta} &= \frac{\partial \sigma^{\text{связ}}}{\partial \eta} \frac{1}{\sigma^{\text{связ}}} = \frac{\partial \sigma^{\text{связ}}}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{1}{\sigma^{\text{связ}}} = \\ &= \rho^{\text{связ}} \left(-\frac{1}{E} \right) \frac{1}{\sigma^{\text{связ}}} = e N_0 \exp\left(-\frac{pE}{k_B T} \right) \frac{\varepsilon}{4\pi(\sigma^{\text{связ}})^2} = \quad (28) \\ &= e N_0 \exp(e\eta/k_B T) \frac{1}{\theta(\sigma^{\text{связ}})^2}. \end{aligned}$$

Здесь использованы следующие соотношения электродинамики: $\sigma^{\text{связ}} = N_0 p_0$, где соответствен-

но $\sigma^{\text{связ}}$ — плотность поверхностного связанного заряда, η — перенапряжение реакции электронного перехода на межфазной границе, z — протяженность двойного слоя, E — скалярная величина вектора напряженности электрического поля, вызванного всеми зарядами. Поскольку в условиях термодинамического равновесия при наличии консервативных сил электрического поля закон распределения молекул в любом локальном объеме отличается от распределения в отсутствии поля на множитель Больцмана $\exp(-pE/k_B T) = \exp(e\eta/k_B T)$, плотность объемного заряда диполей молекул воды равна $\rho^{\text{связ}} = eN_0 \exp(e\eta/k_B T)$, где N_0 — число молекул воды в единице объема. Преобразовав (28), получим:

$$\begin{aligned} d \ln i &= eN_0 \exp(e\eta/k_B T) (-1/E) \sigma^{-1} d\eta = \\ &= \frac{\exp(e\eta/k_B T)}{E} dE, \end{aligned} \quad (29)$$

которое после интегрирования приведет к следующему выражению:

$$\frac{e\eta}{k_B T} = \ln i - \ln i_0 - \left(\ln \frac{\Delta\chi_\sigma}{\Delta\chi_{\sigma=0}} \right) - 1, \quad (30)$$

где $\Delta\chi_\sigma$ и $\Delta\chi_{\sigma=0}$ — скачки потенциалов под током и без соответственно. Уравнению (30) можно придать другой более привлекательный вид, если поделить (29) на $d\eta$. Получаем более удобное для сравнения с экспериментом уравнение

$$\frac{d \ln i}{d\eta} = \frac{e}{k_B T} + \frac{1}{\eta}. \quad (31)$$

Из (31) видно, что при $\eta \rightarrow 0$, $d \ln i / d\eta \rightarrow \infty$, а при $\eta \gg 0$ — $d \ln i / d\eta \rightarrow e/k_B T$, хорошо согласуясь с опытом [20].

Таким образом, не прибегая к модельным представлениям и различным допущениям, связанным с ионным переносом, к априорным моделям реакционного акта на поверхности электрода и основываясь лишь на фундаментальных законах электродинамики, мы получили в общем виде адекватное уравнение связи логарифма плотности тока с перенапряжением при выделении водорода и кислорода. Формула (31) дает более полное (по сравнению с уравнением Тафеля) описание вольт-амперной зависимости перенапряжения выделения водорода из раствора и исключает разное толкование механизма выделения водорода.

Однако, приведенное макроскопическое рассмотрение поляризационного поведения металла в воде не затрагивает квантово-механических возможностей эмиссии электронов с поверхности металла в окружающую среду, а также явлений туннелирования, которые при высоких перенапряжениях изменяют коэффициент b почти в два раза [18, 20].

Электрическая проводимость растворов

Начиная с первого упоминания о механизме переноса заряда в растворах (Т.К. Гротгус 1805 г.) было предложено множество закономерностей: законы Фарадея, закон независимого движения ионов, закон квадратного корня Кольрауша, правила диссоциирующей способности растворителя Нернста-Томсона, правила Вальдена о связи проводимости с вязкостью раствора, закон разведения Оствальда, эффекты Вина и Фалькенхагена, и в более позднее время теории Фуосса—Крауса, Чена, Квинта и др. Большинство из указанных теоретических построений опиралось на идею ионного переноса заряда в растворе. При этом анализировалась эквивалентная электропроводность $\lambda = \kappa/c$ отдельных ионов (физический смысл этого понятия не конкретизирован, поскольку эквивалентная электропроводность электролита по определению есть сумма электропроводностей ионов и вовсе не обязательно, что проводимость одного и того же иона в разных электролитах, особенно многовалентных, одинакова).

Электрический ток, обусловленный движением связанных зарядов, возникает только в случае изменения поляризации вещества во времени. Это движение образует ток проводимости с определенной плотностью I

$$I = \rho v = Nq(ds/dt) = N(dp/dt) = dP/dt, \quad (32)$$

где ρ и v — соответственно объемная плотность связанного заряда и его скорость, определяемая смещением s единичного заряда q в единицу времени под действием поля E , $dp = qds$ — дипольный момент единичного заряда q . Связь между скоростью изменения поляризации и плотностью тока $I = dP/dt$ не зависит от особенностей модели. Изменяющаяся поляризация является током проводимости.

Единственное условие возникновения тока dP/dt состоит в том, что связанные заряды обязаны перемещению молекулы как целого в пространстве. Стационарный ток связанных зарядов нельзя получить без изменения поляризации.

Плотность тока связанных зарядов в общем случае

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} \sum N_i (p_i + \alpha_i E), \quad (33)$$

где N_i , p_i и α_i — соответственно число молекул контактирующей с металлом среды, дипольный момент и поляризуемость молекулы, которая в поле E приводит к появлению индуцированного дипольного момента.

В теории Максвелла токи смещения и токи проводимости совершенно эквивалентны и полная плотность тока равна сумме плотностей тока смещения $I_{\text{см}}$ и тока проводимости I :

$$I_{\text{полн}} = I_{\text{см}} + I. \quad (34)$$

Таким образом, поле полного тока лишено истоков и стоков, т.е.

$$\operatorname{div} I_{\text{полн}} = \operatorname{div} I_{\text{см}} + \operatorname{div} I = 0. \quad (35)$$

И если в цепь включен конденсатор (каковым и является измерительная ячейка), величина тока смещения равна силе тока в подводящих к нему проводах, т.е. равна току проводимости.

Запишем выражение для удельной электропроводности для чистого растворителя цепочкой равенств

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{d}{dV} \left(\frac{dP}{dt} \right) = \frac{d}{dV} \left(N_0 \frac{d(p_0 \text{th} p_0 E / k_B T + \alpha E)}{dE} \left(\frac{dE}{dt} \right) \right) = \\ &= \frac{N_0 p_0^2}{k_B T} \left(\frac{1}{\operatorname{ch}^2(p_0 E / k_B T)} + \alpha \right) \frac{dE dV}{dV dt}. \end{aligned} \quad (36)$$

При $\frac{p_0 E}{k_B T} \gg 1$, $\operatorname{ch}^2(p_0 E / k_B T) \rightarrow \infty$, $\frac{dE}{dV} = \frac{dE}{|E| dz} = \frac{N_0 e}{E} = \frac{e}{p_0}$, $V = |V_0 \exp(j\omega t)|$, где $j = \sqrt{-1}$; обычно в

электротехнике [21] представляют $\frac{dV}{dt} = \frac{\varpi}{1 + \varpi t} = \Phi$

(здесь ϖ и τ — соответственно циклическая частота переменного тока и время релаксации). Теперь (36) предстанет в виде соотношения

$$\kappa_0 = \frac{N_0 e \alpha}{p_0} \frac{\varpi}{1 + \varpi t} = \frac{N_0 e \alpha}{p_0} \Phi. \quad (37)$$

Из (37) следует, что электрическая проводимость чистых жидкостей реализуется электронной поляризацией (смещением электронного облака молекул вещества в переменном электрическом поле) и зависит от частоты этого поля. При высоких частотах $\Phi \rightarrow 1$, при низких $-\Phi \rightarrow \omega$ и хорошо подтверждается экспериментом [22, 23].

Температурную зависимость электропроводности обычно выражают температурным коэффициентом

$$\tilde{\alpha} = \frac{d\kappa}{dT\kappa}. \quad (38)$$

Ток смещения, как это следует из (34), равен току электронной проводимости, который по уравнению Ричардсона—Дешмана запишем в виде

$$i = AT^2 \exp\left(-\frac{W - \eta}{k_B T}\right) = AT^2 \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right), \quad (39)$$

где химический потенциал электронов металла компенсируется энергией поляризованного диполя $\mu = W - \eta = \frac{1}{2} p_0 E = \frac{2\pi}{n_d^2} p_0^2 N_0$, η — разность по-

тенциалов металла в незаряженном состоянии и под током. Поскольку $d \ln \kappa / dT = d \ln i / dT$ из (38) и (39) следует:

$$\tilde{\alpha} = \frac{1}{T} \left(2 + \frac{\mu}{k_B T} \right) = \frac{1}{T} \left(2 + \frac{(4\pi/n_d^2) N_0 p_0^2}{k_B T} \right). \quad (40)$$

Уравнение (40) для водного раствора совпадает с экспериментом [24].

Таким образом, применимость данного подхода не исчерпывается приведенными проблемами и распространяется на многие явления, не связанные с электрохимией. Например, расчет энергии сольватации всегда упирается в неопределенность, связанную с межфазным скачком потенциала, который легко рассчитывается из поляризационной теории.

Давление насыщенного пара растворителя над растворами нелетучих веществ (закон Рауля) потребовал введения изотонического коэффициента Вант-Гоффа (применимого лишь для газовых смесей). Теория Максвелла трактует эту поправку как работу поляризации, что позволяет не только адекватно оценить зависимость давления пара над раствором от концентрации растворенного вещества, но и определять дипольный момент этих веществ. С точки зрения поляризационной теории рН-метрии приобретает смысл расчета и измерения энергии дипольных взаимодействий молекул растворителя в присутствии растворенного вещества (шкала кислотности—основности приобретает иной смысл как донорно-акцепторное взаимодействие растворителя с веществом и не связана с активностью ионов водорода). Химический потенциал молекул жидкой фазы представляется суммарной величиной, одна из которых — потенциал Гиббса (идеальная составляющая), другая — вклад поляризационных взаимодействий частиц жидкой фазы.

Работа выхода электрона из металла в конденсированную среду представляется работой сольватации электрона и потенциалом незаряженного металла. Эти вопросы освещены подробно в [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. Избранные труды. М.: Наука, 1987. 246 с.
2. Lippmann G. // Pugg. Ann. Phys. 1873. P. 546.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 623 с.
4. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 259 с.
5. Martynov G.A., Salem R.R. // J. Canad. Chem. 1984. V. 64. P. 1148.
6. Салем Р.Р. Начала теоретической электрохимии. М.: Комкнига, 2005. 320 с.
7. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1961. 615 с.
8. Салем Р.Р. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2232.
9. Purcell E.M. Electricity and Magnetism. McGraw-Hill Book Comp., 1996.

10. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1031 с.
11. *Grahame D.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 4201.
12. *Wolff G., von Stackelberg M.* // Collect Czechoslov Chem. Comm. 1965. V. 30. P. 398.
13. *Parsons R.* // Modern Aspects of Electrochemistry. Butterworths Scientific Publications, 1954.
14. *Салем Р.Р.* // Защита металлов. 2005. № 4. С. 41.
15. *Салем Р.Р.* Теория двойного слоя. М.: Физматлит, 2003. 98 с.
16. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas / Ed. by S. Lundquist, H. March. N.Y.; L.: Acad. Press, 2001.
17. *Салем Р.Р.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 321.
18. *Кришталик Л.И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.
19. *Хомутов Н.Е.* Электрохимия. Итоги науки. М.: Наука, 1969. 64 с.
20. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 844 с.
21. *Brown W.F.* Dielectrics / Ed. by S. Flugge. Berlin: Springer-Verlag, 1956.
22. *Landolf-Bernstein.* Eigenschaften der Materie in Ihren Aggregatzustangen. 7 Teil. Berlin, Gottingen, Heidelberg: Springer-Verlag, 1960.
23. *Salem R.R., Grotthuss T.* Electrochemistry Conf., June 5–8, 2005, Vilnius, p. 79.
24. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 485 с.

ИОСИФ ЗАЛМАНОВИЧ ФИШЕР (К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

В феврале 2009 г. исполнилось 90 лет со дня рождения Иосифа Залмановича Фишера — блестящего физика-теоретика, крупнейшего специалиста в области физики жидкого состояния. Он внес значительный вклад в развитие статистической теории жидкостей, теорию критических явлений в жидкостях и растворах, теорию тепловых гидродинамических флуктуаций, теорию броуновского дрейфа частиц, теорию молекулярного рассеяния света в газах и жидкостях, в объяснение природы аномальных свойств воды и поведения примесей в жидком гелии. Особенно важное значение имеет теория коллективного переноса в жидкостях. Известен также цикл работ И.З. Фишера о гравитационных эффектах в теории скалярного поля.

Известный австралийский ученый С.А. Крохтон в конце 70-х годов прошлого века писал: “Последние два или три десятилетия физика жидкого состояния, которая вызывает всевозрастающий интерес, достигла значительных успехов, в основном, благодаря пионерским работам советских авторов — главным образом, Н.Н. Боголюбова, Я.И. Френкеля и И.З. Фишера”.

И.З. Фишер родился 24 февраля 1919 г. в Минске. В 1936 г. окончил еврейскую школу и поступил на физико-математический факультет Белорусского государственного университета. В 1937 г. были репрессированы его родители. Отца расстреляли, а мать провела в тюрьмах и ссылках 7 лет. Фишера исключили из комсомола, но оставили в университете, который он закончил в 1941 г. с отличием. Несмотря на сильную близорукость, летом 1942 г. И.З. Фишер добровольцем ушел на фронт. Служил радистом разведвзвода, имел звание сержанта. Был дважды ранен. Награжден орденами боевого Красного Знамени и Отечественной войны первой и второй степени, а также медалями. Пятого октября 1945 г. он был демобилизован.

С осени 1945 г. И.З. Фишер работает ассистентом кафедры теоретической физики. В 1947 г. он поступает в аспирантуру Академии наук БССР. Менее чем через год после поступления в аспирантуру И.З. Фишер защищает кандидатскую диссертацию, посвященную точным решениям уравнений Эйнштейна для скалярных полей, возвращается на кафедру теоретической физики БГУ, где работает в должности доцента. В 1959 г. он защищает докторскую диссертацию, посвя-



щенную статистической теории жидкого состояния вещества. В 1960 г. И.З. Фишер избирается на должность профессора кафедры теоретической физики БГУ, получает звание профессора. Через год он переходит на только что созданную кафедру ядерной физики БГУ, где один из сотрудников — С.С. Шушкевич, будущий первый президент Белоруссии.

В 1963 г. И.З. Фишер переезжает в Одессу, где получает должность заведующего кафедрой теоретической физики Одесского государственного университета. Здесь он интенсивно и плодотворно работает, создает свою школу физиков-теоретиков, известную во всем мире. Под его руководством были защищены 23 кандидатские диссертации. Впоследствии 10 его учеников защитили докторские диссертации.

Высокий уровень научных исследований требовал и большой самоотдачи. Его рабочий день

начинался в 3 часа утра и длился 15–18 часов в сутки. В ноябре 1977 г. тяжелая болезнь прервала его творчество. Ряд работ Иосифа Залмановича был завершен его учениками.

Определяющее значение имеют следующие достижения профессора И.З. Фишера:

1) вклад в создание лагранжевой теории тепловых гидродинамических флуктуаций и ее применения к проблемам поступательной и вращательной диффузии молекул. (Это, безусловно, относится к числу крупнейших достижений молекулярной физики XX века и является, по-видимому, наиболее значительным личным достижением И.З. Фишера);

2) вклад в теорию экспоненциального закона убывания интенсивности на больших сдвигах частот в спектре деполяризованного рассеяния света в благородных газах и жидкостях. (В нем И.З. Фишер видел проявление нового универсального закона природы, связывающего макроскопические свойства системы с таковыми на этапе формирования ее эргодических свойств.);

3) объяснение аномальных свойств двух уникальных жидкостей: воды и сверхтекучего гелия с примесями;

4) развитие статистической теории жидкостей (создание последовательного подхода к описанию свойств жидкостей является главной заслугой И.З. Фишера).

Иосиф Залманович был удивительным человеком, очень чутким и благородным, скромным и принципиальным. Несмотря ни на какие посулы, он так и не вступил ни в комсомол (второй раз), ни в партию. Он был личностью, имел свои твердые взгляды и убеждения и умел их отстаивать. Иосиф Залманович был широко образованным человеком, любил и хорошо знал классическую музыку. Она помогала ему стойко переносить свой недуг. И, конечно, последние 18 лет бороться с недугом Иосифу Залмановичу помогала жена — Лина Степановна Реут.

Мировое сообщество физиков и физикохимиков отмечает юбилейные даты этого замечательного ученого. К 70-летию со дня рождения И.З. Фишера вышел специальный номер журнала "Journal of Molecular Liquids". К 80-летию ученого была проведена международная конференция "Special Problem Physics of Liquids". Специальное заседание Всероссийского семинара по изучению структуры жидкости и растворов, посвященное памяти этого замечательного ученого и человека, состоялось в Москве в 1995 г. после его смерти. 24 февраля 2009 г. в Одесском университете состоялся юбилейный семинар, посвященный 90-летию со дня рождения профессора И.З. Фишера. Его труды являются основой для всех физикохимиков, изучающих свойства жидких сред и реакций в жидкостях и растворах.

Н.П. Маломуж, М.Н. Родникова

Сдано в набор 18.05.2009 г.

Подписано к печати 27.08.2009 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 6.2 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.5

Тираж 243 экз.

Зак. 731

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