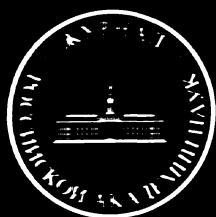


Том 84, Номер 1

ISSN 0044-4537

Январь 2010



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 84 № 1 2010 Январь

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 84, номер 1, 2010

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамика комплексов включения циклодекстринов с изониазидом
И. В. Терехова, Р. С. Кумеев 5
- Поверхностное натяжение расплавов $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
Н. А. Арутюнян, А. И. Зайцев, Н. Г. Шапошников 11
- Термодинамический анализ стабильных и метастабильных равновесий в сплавах $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{C}$
А. И. Зайцев, Н. Г. Шапошников, Н. А. Арутюнян, И. Г. Родионова 18

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Модифицирование хромом и вольфрамом интерметаллида Ni_3Al для углекислотной конверсии метана в синтез-газ
Л. А. Аркатова, Л. Н. Курина 24
- Аддукты солей карбоновых кислот и кислотно-основное взаимодействие
Ю. М. Шапиро, А. В. Кулигина, В. И. Ничепуренко 30

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Реология растворов триметилсилоксисилсесквиоксанов в полидиметилсилоксане
В. И. Коваленко, И. И. Скороходов, Б. В. Молчанов, А. А. Савицкий, В. В. Беляев 34

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Исследование электронного строения молекул гексафторбензола и пентафторбензола методом ультрамягкой рентгеновской эмиссии
Н. В. Давыдова, В. Д. Юматов 38
- Применимость методов TD-DFT для расчета электронного спектра поглощения гексаамминорутения(II) в водном растворе
П. В. Юрнев, А. В. Щербинин, Н. Ф. Степанов 44

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Синтез и термохимическое исследование нанотрубок состава $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Э. Н. Корыткова, Т. П. Масленникова, В. В. Гусаров 49
- Молекулярно-динамическое моделирование фторида лития: объемная фаза и наноразмерная частица
О. Л. Андреев, А. А. Расковалов, А. В. Ларин 54

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Сорбция среднемолекулярных пептидов силикагелем, модифицированным фуллереном
Е. Ю. Меленевская, А. В. Грибанов, Н. Г. Подосенова 59
- Конкурентная адсорбция воды и толуола на ионообменнике КУ-2-В в присутствии ароматических аминокислот
С. И. Карпов, Ф. Ресснер, В. Ф. Селеменев, М. В. Матвеева 64

Влияние степени карбоксилирования на структуру пор полимерных монолитных носителей <i>А. Т. Меленевский, О. В. Очкур, А. А. Демин</i>	71
Адсорбция водорода на силикалите в присутствии воды и бензола <i>В. В. Туров, В. М. Гунько, К. Н. Хоменко, А. Ю. Петин, А. В. Туров, П. П. Горбик</i>	76
Изотермы адсорбции–десорбции олеиновой кислоты из раствора в четыреххлористом углероде на поверхности высокодисперсных ферритов <i>О. В. Балмасова, В. В. Королев, В. И. Яшкова</i>	82
Влияние преадсорбированных полиэлектролитов на гидрофильно-гидрофобные свойства синтетических алюмосиликатов <i>Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский</i>	87

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Изотермы плотности бинарных растворителей гексан – модификатор для жидкостной хроматографии <i>О. Б. Рудаков, Г. Г. Кривнева, Л. В. Рудакова</i>	97
---	----

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Модельный расчет предельных значений эквивалентной электропроводности иона водорода в различных растворителях при 298.15 К <i>Е. М. Кузнецова</i>	101
Топливный элемент с полимерным электролитом: сопоставление габаритных характеристик катодов с катализаторами на основе платины и палладия <i>Ю. Г. Чирков, М. Р. Тарасевич, В. М. Андоралов</i>	105
Электроосаждение редкоземельных металлов Y, Gd, Yb в ионных жидкостях <i>Л. М. Глухов, А. А. Грейш, Л. М. Кустов</i>	111

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Перенос протона в 3-гидроксифлавоне: влияние физических условий возбуждения и динамического тушения <i>В. И. Томин</i>	116
---	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ингибирование β -галактозидаз моно- и дисахаридами <i>О. С. Пилипенко, Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай</i>	126
Увеличение стабильности склерального коллагена в ходе гликозилирования трезой <i>in vitro</i> <i>Н. А. Данилов, Н. Ю. Игнатьева, Е. Н. Иомдина, Т. Е. Гроховская, М. В. Обрезкова, Г. Н. Руденская, В. В. Лунин</i>	131

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние модификации ZnO-сенсоров порфиринами на характер сенсорного отклика на летучие органические вещества <i>Г. В. Белкова, С. А. Завьялов, Н. Н. Глаголев, А. Б. Соловьева</i>	138
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Дополнения к методике обработки тензиметрических данных <i>В. И. Белеванцев, В. И. Малкова, А. П. Рыжих</i>	144
--	-----

Реология жидкокристаллических фаз алкилоксибензилиден- <i>n</i> -толуидинов <i>Ф. М. Самигуллин, С. Ф. Малаион, М. Н. Родникова, А. А. Сырбу, Н. С. Кучерепа</i>	147
Связь частот и времен спин-решеточной релаксации ЯКР ^{35}Cl в HGeCl_3 <i>Г. К. Семин, Е. В. Брюхова, В. М. Бурбело</i>	150
Энтальпии растворения VOCl_3 в разбавленных растворах гидроксида натрия и стандартная энтальпия его образования <i>Н. Г. Дмитриева, П. А. Ромодановский, С. Н. Гридчин, П. Н. Воробьев</i>	152
Применимость уравнения изотермы адсорбции ГАБ для определения текстурных параметров пористых тел с привитыми поверхностными соединениями <i>О. А. Камалян</i>	155
Сорбция ионов циркония почвами <i>Н. В. Гуламова</i>	158
Авторский указатель тома 83, 2009 г.	161
Содержание к тому 83 за 2009 г.	173

Сдано в набор 17.07.2009 г.	Подписано к печати 27.10.2009 г.	Формат бумаги $60 \times 88 \frac{1}{8}$
Цифровая печать	Усл. печ. л. 25.0	Усл. кр.-отт. 6.1 тыс.
	Тираж 240 экз.	Уч.-изд. л. 24.9
		Бум. л. 12.5
	Зак. 907	

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099 Москва, Шубинский пер., 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.33;544.35

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С ИЗОНИАЗИДОМ

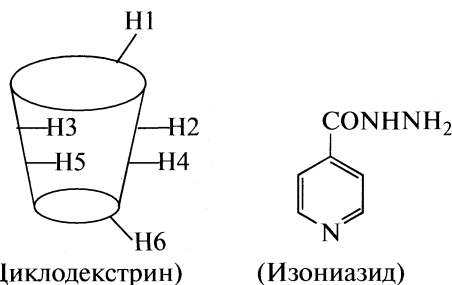
© 2010 г. И. В. Терехова, Р. С. Кумеев

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

Поступила в редакцию 17.10.2008 г.

Комплексообразование α - и β -циклодекстринов с изониазидом, являющимся противотуберкулезным лекарственным препаратом, изучено методами калориметрии и ЯМР ^1H при температуре 298.15 К. На основе полученных экспериментальных данных показано, что α - и β -циклодекстрины образуют с изониазидом комплексы включения состава 1:1, характеризующиеся слабой устойчивостью в водном растворе. При этом наблюдается более глубокое проникновение изониазида в полость β -циклодекстрина, сопровождающееся более интенсивной дегидратацией реагентов. Полученные результаты интерпретированы с точки зрения влияния строения реагентов и их состояния в растворе на способ связывания, движущие силы и термодинамические параметры комплексообразования.

Циклодекстрины (ЦД) представляют собой природные макроциклические соединения углеводной природы, образующиеся при ферментативном разложении крахмала. Благодаря своей тороидальной структуре и наличию внутренней гидрофобной полости



ЦД способны образовывать с различными органическими соединениями комплексы включения типа “хозяин–гость” [1–3]. При образовании комплексов включения физико-химические свойства “гостей” могут значительно изменяться. Например, может наблюдаться увеличение растворимости в воде неполярных соединений, повышение стабильности к воздействию внешних факторов, устранение нежелательных эффектов и т.п. В связи с этим сфера применения ЦД постоянно расширяется [3, 4].

Наиболее перспективным является использование ЦД в фармацевтике в качестве инкапсулирующих и солюбилизирующих материалов. Кроме того, ЦД служат как средства доставки лекарственных препаратов и позволяют нивелировать их побочное действие на организм человека [5, 6]. В связи с этим, интерес к изучению комплексообразования ЦД с биологически активными соединениями и лекарственными препаратами очеви-

ден. Настоящая работа представляет собой продолжение ранее начатого исследования процессов образования комплексов включения ЦД с биомолекулами [7–10] и посвящена рассмотрению комплексообразования ЦД с изониазидом. Изониазид (гидразид изоникотиновой кислоты, тубазид, см. выше), являясь основным представителем производных изоникотиновой кислоты, обладает высокой бактериологической активностью и применяется при лечении и профилактике туберкулеза. На основе комплексов включения ЦД можно получить новые лекарственные формы изониазида пролонгированного действия с усовершенствованными свойствами. Следует отметить, что по результатам литературного обзора данные по взаимодействию изониазида с α -ЦД отсутствуют, а его комплексообразование с β -ЦД изучено недостаточно полно [11, 12]. В частности, как показано Ю.А. Ждановым с соавт. [11], слабое 1:1 комплексообразование β -ЦД с изониазидом сопровождается входением пиридинового кольца в макроциклическую полость хозяина. Однако термодинамические характеристики этого процесса не приводятся.

Ранее нами было рассмотрено 1:1 комплексообразование ЦД с изоникотиновой кислотой [13]. В данной работе методами калориметрии растворения и ЯМР ^1H исследованы взаимодействия α - и β -ЦД с гидразидом изоникотиновой кислоты (изониазидом) в воде при 298.15 К. На основе полученных экспериментальных данных предполагалось: 1) определить стехиометрический состав и константы устойчивости (K) комплексов, а также термодинамические параметры их образования в растворе ($\Delta_c G^\circ$, $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_c S^\circ$); 2) выявить способ связывания и движущие силы комплексообразования.

Таблица 1. Опытные значения энтальпии переноса циклодекстринов из воды в водные растворы изониазида

c , моль/кг	$-\Delta_{tr}H$, кДж/моль
α -циклодекстрин (1.0×10^{-3} моль/кг)	
0.0246	0.835
0.0501	1.651
0.0695	2.206
0.0892	2.729
0.1052	3.126
0.1241	3.567
0.1485	4.095
0.1752	4.627
0.2023	5.133
0.2303	5.592
0.2544	5.968
0.2967	6.568
β -циклодекстрин (1.2×10^{-3} моль/кг)	
0.0246	0.518
0.0501	0.898
0.0695	1.118
0.0892	1.299
0.1075	1.438
0.1342	1.606
0.1752	1.804
0.2012	1.903
0.2303	1.997
0.2544	2.063
0.2967	2.161

вания; 3) проанализировать влияние размера полости ЦД на протекание процессов комплексообразования; 4) сравнить комплексообразующую способность ЦД по отношению к изоникотиновой кислоте и ее гидразиду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие образцы изониазида (MP Bio-medicals), α -ЦД (Fluka) и β -ЦД (Fluka) использовались без предварительной очистки. ЦД представляли собой устойчивые кристаллогидраты, содержание воды в которых было определено термogravиметрически и учитывалось при расчете концентрации. Все растворы были приготовлены весовым методом с использованием бидистиллированной воды.

ЯМР 1H . Спектры ЯМР 1H регистрировали на спектрометре “Bruker AC-200” при частоте 200 МГц и температуре 298.15 К в дейтерированной воде (атомная доля дейтерия не менее 99.9%). Химические сдвиги измеряли относительно внешнего стандарта циклогексана.

Для определения константы устойчивости комплексов и их стехиометрии исследованы зависимости изменения химического сдвига ($\Delta\delta$) протонов

ЦД от концентрации изониазида, при этом концентрация ЦД была постоянной (0.005 моль/кг), а концентрация изониазида варьировалась от 0 до 0.3 моль/кг.

Калориметрия растворения. Тепловые эффекты растворения кристаллических образцов ЦД постоянной массы в водных растворах изониазида измерены на ампульном калориметре растворения с изотермической оболочкой при 298.15 К. Концентрация ЦД была неизменной (~ 0.001 моль/кг), в то время как концентрация изониазида изменялась от 0 до 0.3 моль/кг. Более детальное описание калориметрической установки приведено нами ранее [14]. Погрешность определения тепловых эффектов растворения не превышала 0.6%.

Измеряемая энтальпия растворения ЦД в водных растворах изониазида ($\Delta_s H$) содержит в себе вклады от ряда процессов: разрушение кристаллической решетки ЦД, гидратация ЦД, комплексообразование ЦД с изониазидом, которое в свою очередь включает дегидратацию реагентов, образование комплексной частицы и ее гидратацию. Для устранения вклада от разрушения кристаллической решетки, который считается одинаковым в воде и в растворе изониазида, дополнительно определена энтальпия растворения ЦД в чистой воде ($\Delta_s H_w$) и затем рассчитаны энтальпии переноса ЦД из воды в водные растворы изониазида ($\Delta_{tr} H$):

$$\Delta_{tr} H = \Delta_s H - \Delta_s H_w. \quad (1)$$

Таким образом, величина $\Delta_{tr} H$ отражает изменение энтальпии, обусловленное взаимодействием ЦД с изониазидом. Опытные значения $\Delta_{tr} H$ приведены в табл. 1.

Далее с помощью компьютерной программы “HEAT” [15] рассчитывались константы устойчивости комплексов (K) и изменения энтальпии комплексообразования ($\Delta_c H^\circ$). В программу расчета “HEAT” закладывалась стехиометрия комплекса 1:1, вводились значения $\Delta_{tr} H$ и общие концентраций ЦД и изониазида единичных опытов, на основе которых поиск неизвестных параметров по принципу максимального правдоподобия (или нелинейным методом наименьших квадратов) сводился к численной минимизации функции F , отражающей отклонение экспериментальных величин измеряемого свойства от рассчитываемых в пространстве искомых параметров. Минимум функции F находился итерационным способом путем варьирования K .

Величины $\Delta_c G^\circ$ и $\Delta_c S^\circ$ определены из хорошо известных термодинамических соотношений:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ. \quad (3)$$

Полученные термодинамические параметры можно считать стандартными, так как измерения выполнены при 298.15 К и нулевой ионной силе. За стандартное состояние принят гипотетиче-

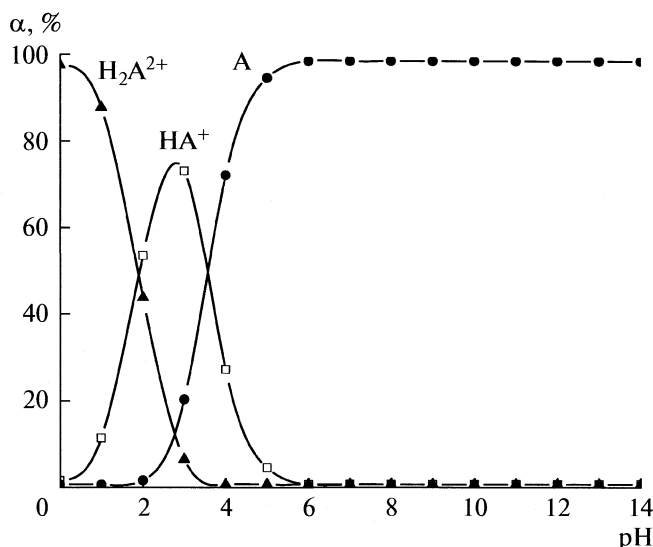


Рис. 1. Долевое распределение разных форм изониазида в водном растворе в зависимости от pH при 298.15 К.

ский одномолярный раствор, обладающий свойствами бесконечно разбавленного.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изониазид представляет собой соединение, которое благодаря наличию двух атомов азота способно в водном растворе в зависимости от pH существовать в форме дикатиона (H_2A^{2+}), монокатиона (HA^+) и нейтральной молекулы (A). Авторами работы [16] установлено образование в кислой среде дипротонированной формы, диссоциация которой по первой ступени отвечает депротонированию атома азота гидразидного фрагмента ($pK_1 = 1.91$), по второй — депротонированию гетероатома пиридинового кольца ($pK_2 = 3.56$). Диаграмма долевого распределения разных форм изониазида представлена на рис. 1. Экспериментально определенное значение pH растворов изониазида ($pH > 5.5$) свидетельствует о том, что во всем рассматриваемом концентрационном интервале преобладающей являлась незаряженная форма изониазида, которая и вступала во взаимодействия с ЦД.

Одним из методов, используемых для изучения комплексообразования между ЦД и изониазидом, был метод ЯМР 1H , который позволяет прежде всего установить способ связывания реагентов. Как хорошо известно из литературы [17], в спектрах ЯМР 1H проявляются сигналы шести протонов ЦД. Следует пояснить, что протоны H1, H2, H4 и H6 расположены на внешней поверхности молекулы ЦД, в то время как протоны H3 и H5 находятся внутри макроциклической полости вблизи широкого и узкого обода молекулы, соответственно (см. выше). Именно протоны H3 и H5

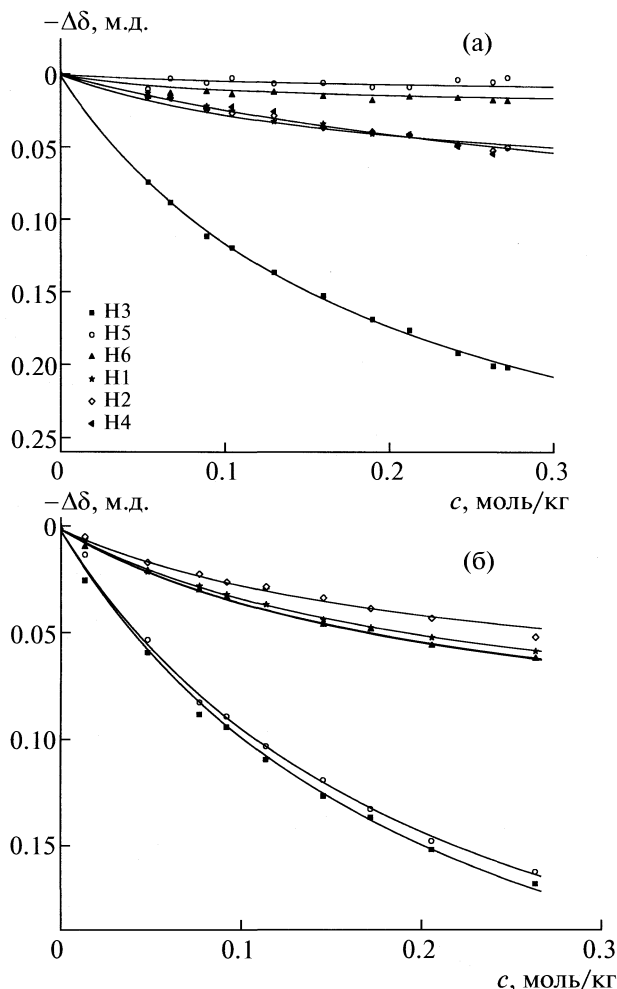


Рис. 2. Зависимости изменения химического сдвига протонов α- (а) и β-ЦД (б) от концентрации изониазида при 298.15 К.

чувствительны к проникновению молекулы гостя внутрь макроциклической полости и образованию комплексов включения.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости изменения химического сдвига протонов ЦД. Характер изменения величины $\Delta\delta$ с ростом концентрации изониазида указывает на протекание комплексообразования в рассматриваемых системах. Для выявления стехиометрии комплексных частиц использовался метод Бенеш-Гильдебранда [18]:

для 1:1 комплексообразования:

$$1/\Delta\delta = 1/\Delta\delta + 1/(K\Delta\delta c), \quad (4)$$

для 1:2 комплексообразования:

$$1/\Delta\delta = 1/\Delta\delta + 1/(K\Delta\delta c^2), \quad (5)$$

где K — константа устойчивости комплекса, c — концентрация одного из реагентов (в нашем случае — изониазида). Согласно этому методу, кривые, приведенные на рис. 2 для протона H3, как

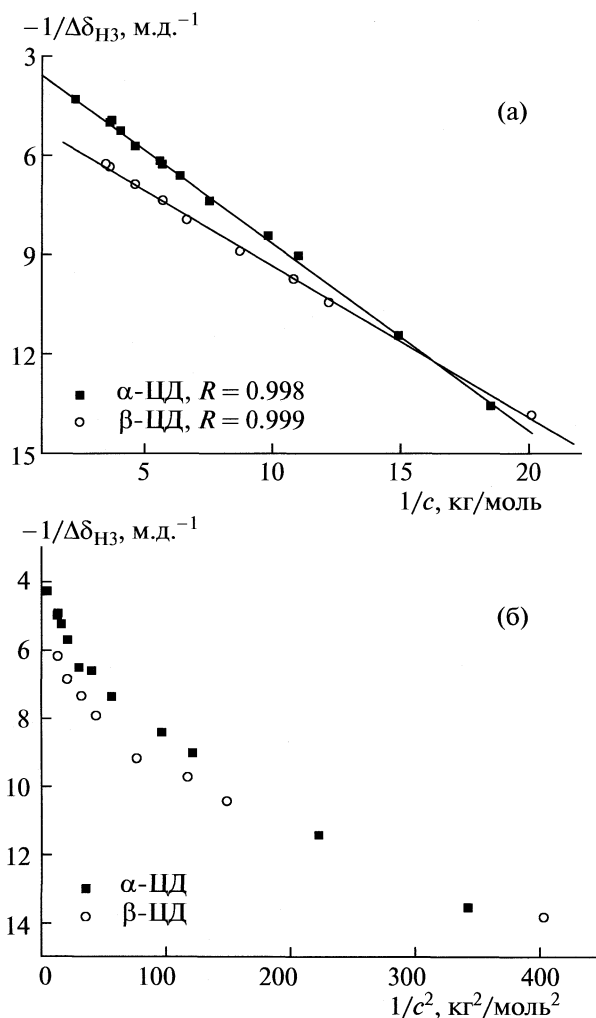


Рис. 3. Зависимости $1/\Delta\delta_{\text{H3}}$ от $1/c$ и $1/c^2$.

наиболее чувствительного к комплексообразованию обоих ЦД с изониазидом, преобразуются к виду $1/\Delta\delta = f(1/c)$ и $1/\Delta\delta = f(1/c^2)$ (рис. 3). Прямолинейность полученных зависимостей соответствует стехиометрии комплекса 1:1.

Комплексообразование ЦД с изониазидом (Из) описывается уравнением:



Константа равновесия этого процесса выражается следующим образом:

$$K = [\text{ЦД} \cdot \text{Из}] / [\text{ЦД}] \cdot [\text{Из}] \quad (7)$$

или

$$K = [\text{ЦД} \cdot \text{Из}] / (c_{\text{ЦД}} - [\text{ЦД} \cdot \text{Из}]) (c - [\text{ЦД} \cdot \text{Из}]), \quad (8)$$

где $[\text{ЦД} \cdot \text{Из}]$ — концентрация комплекса, $c_{\text{ЦД}}$ и c — общие концентрации ЦД и изониазида соответственно.

Экспериментально определяемая величина химического сдвига ($\delta_{\text{экс}}$) выражается как:

$$\delta_{\text{экс}} = \alpha \delta_{\text{ЦД} \cdot \text{Из}} + (1 - \alpha) \delta_{\text{ЦД}}, \quad (9)$$

где α — доля комплекса.

Обозначая $\Delta\delta = \delta_{\text{экс}} - \delta_{\text{ЦД}}$ и $\Delta_c\delta = \delta_{\text{ЦД} \cdot \text{Из}} - \delta_{\text{ЦД}}$ и проводя ряд математических преобразований, выражение (8) можно привести к виду:

$$K = \Delta\delta \Delta_c\delta / (\Delta_c\delta - \Delta\delta) (c \Delta_c\delta - \Delta\delta c_{\text{ЦД}}). \quad (10)$$

Используя выражение (10) и полученные экспериментальные данные, нелинейным методом наименьших квадратов рассчитали значения K и $\Delta_c\delta$ (табл. 2).

Как видно из данных табл. 2, при комплексообразовании ЦД с изониазидом сигналы практически всех его протонов смещаются в область сильного поля. При связывании изониазида с α -ЦД максимальное смещение наблюдается для протона Н3, в то время как сдвиг сигнала протона Н5, также находящегося внутри полости, пренебрежимо мал. Это указывает на неглубокое включение изониазида в полость α -ЦД преимущественно со стороны широкого обода его молекулы. Тот факт, что изониазид не проникает в макроциклическую полость α -ЦД со стороны узкого обода подтверждается незначительными $\Delta_c\delta$ для протона Н6 (табл. 2), который расположен вблизи этой части молекулы ЦД (рис. 1). Вероятно, диаметр узкого обода молекулы α -ЦД не соответствует геометрическим размерам изониазида, что предотвращает комплексообразование. Наоборот, для комплексообразования β -ЦД с изониазидом отмечено существенное и примерно одинаковое смещение сигналов протонов Н3 и Н5.

Данный результат можно интерпретировать следующим образом. Во-первых, это может быть связано с более глубоким включением изониази-

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов и изменения химических сдвигов протонов ЦД, обусловленные 100% комплексообразованием с изониазидом и изоникотиновой кислотой в воде при 298.15 К

Комплекс	K , кг/моль	$-\Delta_c\delta$, м.д.					
		Н1	Н2	Н3	Н4	Н5	Н6
α -ЦД · Из	2.7 ± 0.1	0.12 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.01
β -ЦД · Из	4.7 ± 0.2	0.10 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.30 ± 0.03	0.11 ± 0.01
α -ЦД · ИК [13]	5.3 ± 0.1	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.48 ± 0.08	0.04 ± 0.01	-0.09 ± 0.01	≈ 0
β -ЦД · ИК [13]	3.3 ± 0.1	0.07 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.14 ± 0.01

Обозначения: ИК — изоникотиновая кислота. Здесь и в табл. 3 приводятся погрешности, рассчитанные по критерию Стьюдента с учетом 95% доверительного интервала.

Таблица 3. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ЦД с изониазидом и изоникотиновой кислотой в воде при 298.15 К

Комплекс	K , кг/моль	$-\Delta_c G^\circ$	$-\Delta_c H^\circ$	$T\Delta_c S^\circ$
		кДж/моль		
α -ЦД · Из	2.2 ± 0.6	1.9 ± 0.5	19.6 ± 0.7	-17.7 ± 5.4
β -ЦД · Из	9.2 ± 0.7	5.5 ± 0.4	2.9 ± 0.2	2.6 ± 0.4
α -ЦД · ИК [13]	7.1 ± 1.6	4.8 ± 1.1	13.4 ± 0.4	-8.6 ± 2.2
β -ЦД · ИК [13]	3.3 ± 0.1	3.0 ± 0.1	1.9 ± 0.2	1.1 ± 0.1

да в большую по размеру полость β -ЦД. Во-вторых, в этой системе возможно образование двух видов комплексов, обусловленное проникновением изониазида в полость β -ЦД как со стороны широкого, так и узкого ободов молекулы. Это определяется большим диаметром полости β -ЦД и подтверждается измеримым $\Delta_c \delta$ для протона Н(6) (табл. 2). Необходимо заметить, что сигналы протонов, расположенных на внешней поверхности молекул обоих ЦД, смещаются в присутствии изониазида, но это смещение не такое значительное, как для протонов Н3 и Н5, находящихся внутри полости. Полагаясь на этот результат, можно предположить участие “внешних” протонов ЦД в дополнительных взаимодействиях с полярными группами изониазида, расположенными вне полости ЦД. Очевидно, что модели комплексообразования основаны только на интерпретации данных ЯМР и предложены как наиболее вероятностные.

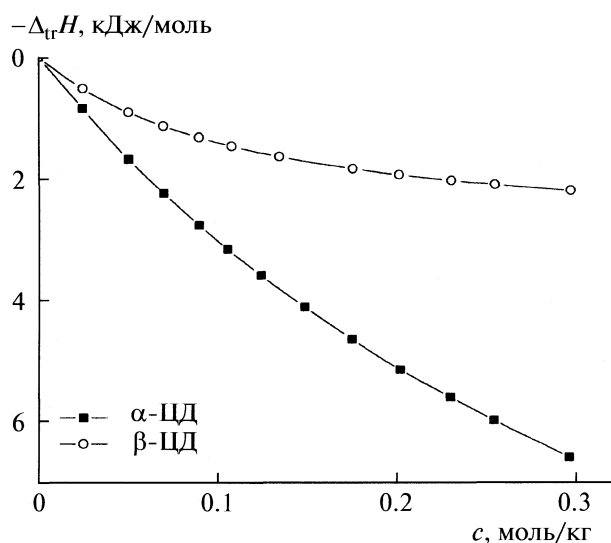
Константы устойчивости комплексов, полученные методами ЯМР ^1H (табл. 2) и калориметрии (табл. 3), свидетельствуют о слабой комплексообразующей способности ЦД по отношению к изониазиду. Остальные термодинамические параметры комплексообразования, рассчитанные на основе изотерм связывания (рис. 4), приведены в табл. 3. Как следует из данных табл. 3, комплексообразование изониазида с α -ЦД определяется энтальпийным фактором, в то время как его комплексообразование с β -ЦД является энтальпийно-энтропийно благоприятным. Выявленное различие связано с разным диаметром полости ЦД и способом связывания. При анализе значений изменения энтальпии и энтропии комплексообразования необходимо учитывать, что эти величины включают в себя вклады от следующих процессов: 1) дегидратация реагентов; 2) связывание реагентов посредством невалентных взаимодействий (вандерваальсовы, гидрофобные, электростатические взаимодействия, водородное связывание) [19]; 3) гидратация комплекса.

Комплексообразование изониазида с α -ЦД сопровождается относительно высокими отрицательными значениями $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_c S^\circ$ (табл. 3), которые обусловлены преобладающим вкладом от вандерваальсовых взаимодействий и возможного

образования водородных связей между полярными группами реагентов. Эти виды межмолекулярных взаимодействий характеризуются относительно высокими экзотермическими эффектами и приводят к образованию структурированных комплексных частиц.

Более глубокое включение изониазида в полость β -ЦД, наблюдающееся по данным ЯМР ^1H , сопровождается высвобождением большего количества молекул воды из сольватных оболочек реагентов и полости β -ЦД. Таким образом, процессы дегидратации играют доминирующую роль в связывании изониазида с β -ЦД и при этом значительно понижают экзотермичность комплексообразования (табл. 3). Переход молекул растворителя из сольватных оболочек в объем раствора вызывает возрастание беспорядка в системе, что подтверждается положительными $\Delta_c S^\circ$. Кроме десольватации, положительный вклад в $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_c S^\circ$ могут вносить гидрофобные взаимодействия, реализующиеся между ароматическим кольцом изониазида и полостью β -ЦД.

Интересно сопоставить комплексообразование ЦД с изоникотиновой кислотой и ее гидрази-


Рис. 4. Зависимости энтальпии переноса циклодекстринов из воды в водные растворы изониазида от концентрации изониазида (298.15 К).

дом. Как показали результаты исследования, замена карбоксильной группы в молекуле изоникотиновой кислоты на ее гидразид не приводит к существенному изменению способа связывания с ЦД, устойчивости комплексов и термодинамических параметров комплексообразования (табл. 2 и 3). В соответствии с данными табл. 2, происходит поверхностное включение обоих соединений в полость α -ЦД, в то время как их проникновение в полость β -ЦД является более глубоким.

Для изоникотиновой кислоты и изониазида прослеживается также одинаковая тенденция изменения термодинамических параметров с ростом диаметра макроциклической полости: при переходе от α -ЦД к β -ЦД наблюдается повышение энтальпии и энтропии комплексообразования (табл. 3). Однако комплексообразование обоих ЦД с изониазидом более энтальпийно благоприятное. Во-первых, это может быть связано с разным состоянием изоникотиновой кислоты и ее гидразида в водном растворе. Если в водном растворе изониазида преобладает его незаряженная форма, то в водном растворе изоникотиновой кислоты доминирует форма цвиттер-иона [20]. Как известно, цвиттер-ион, имеющий положительный и отрицательный заряды, более гидратирован в водной среде, и это осложняет его комплексообразование с ЦД. В этом случае вклад от дегидратации изоникотиновой кислоты становится более значительным, что приводит к возрастанию $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_c S^\circ$ (табл. 3). Во-вторых, строение боковой группы изониазида, а именно наличие большего количества гетероатомов, способных к образованию Н-связей, может определять более высокую экзотермичность его комплексообразования с ЦД. При неглубоком проникновении молекул-гостей в полость α -ЦД полярные группы располагаются вне полости и способны взаимодействовать с внешней поверхностью ЦД посредством образования дополнительных водородных связей. Следует подчеркнуть, что сдвиг сигналов “внешних” протонов ЦД в случае их комплексообразования с изониазидом более выраженный, по сравнению с изоникотиновой кислотой (табл. 2). Это может быть свидетельством большего участия ЦД в поверхностных взаимодействиях с полярными группами изониазида.

В заключение отметим, что в водном растворе α -ЦД и β -ЦД при 298.15 К образуют с изониазидом комплексы включения состава 1:1. Размер полости ЦД оказывает заметное влияние на глу-

бину проникновения изониазида в макроциклическую полость, энтальпию и энтропию комплексообразования и практически не влияет на константы устойчивости комплексов. Не выявлено существенных различий между комплексообразованием ЦД с изоникотиновой кислотой и ее гидразидом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Connors K.A. // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 1325.
2. Szejtli J. // Ibid. 1998. V. 98. P. 1743.
3. Szejtli J. // Inclusion Compounds. V. 3 / Ed. by J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. London: Academic Press Inc., 1984. P. 331.
4. Del Valle E.M.M. // Process Biochem. 2004. V. 39. P. 1033.
5. Uekama K., Hirayama F., Irie T. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 2045.
6. Challa R., Ahuja A., Ali J., Khar R.K. // AAPS Pharm-SciTech. 2005. V. 6. № 2. P. E329.
7. Terekhova I.V., Scriba G.K.E. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2007. V. 45. P. 688.
8. Terekhova I.V., De Lisi R., Lazzara G. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. № 1. P. 285.
9. Zielenkiewicz W., Terekhova I.V., Marcinowicz A. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 93. № 2. P. 365.
10. Терехова И.В., Куликов О.В. // Научные основы химической технологии углеводов / Под ред. А.Г. Захарова. М.: Изд-во ЛКИБ, 2008. С. 39.
11. Жданов Ю.А., Компанцева Е.В., Алексеев Ю.Е. и др. // Докл. АН. 1995. Т. 344. № 2. С. 197.
12. Glass B.D., Chen Y.-J., Whittaker D.V. et al. // J. Pharm. Pharmacol. 2000. V. 52. № 9. P. 113.
13. Terekhova I.V., Kumeev R.S., Alper G.A. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2008. V. 62. P. 363.
14. Терехова И.В., Куликов О.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2285.
15. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 2169.
16. Бычкова Т.И., Боос Г.А., Агеева Л.А. // Казанский университет. Казань. 1988. 13 с. Деп. В ОНИИТЭ-Хим г. Черкассы 04.03.88, № 244-хп 88.
17. Schneider H.-J., Hacket F., Rüdiger V., Ikeda H. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1755.
18. Benesi A., Hildebrand J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2703.
19. Liu L., Guo Q.-X. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2002. V. 42. № 1–2. P. 1.
20. García B., Ibeas S., Leal J.M. // J. Phys. Org. Chem. 1996. V. 9. № 9. P. 593.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.612.4

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ И $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

© 2010 г. Н. А. Арутюнян*, А. И. Зайцев**, Н. Г. Шапошников**

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

**ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, Москва

E-mail: naarutyunyan@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.11.2008 г.

Предложен метод аппроксимации температурно-концентрационной зависимости поверхностного натяжения расплавов $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на базе статистико-термодинамической модели ассоциированных растворов. С помощью сравнительного анализа результатов расчета поверхностного натяжения расплавов с имеющимися литературными данными показано, что предложенный подход позволяет адекватно прогнозировать поверхностное натяжение жидких шлаков как функцию температуры и состава.

Для обеспечения необходимого уровня функциональных характеристик шлаков, флюсов, применяемых при ковшовой обработке, непрерывной разливке стали, переплаве, сварке и т.п. большое значение имеет прогнозирование зависимости поверхностного натяжения расплава от состава и температуры. Величина поверхностного натяжения непосредственно связана с термодинамическими свойствами и структурным состоянием жидкой фазы, и установление закономерностей его поведения открывает путь к пониманию особенностей строения поверхностного слоя.

Основу многих металлургических шлаков составляют композиции $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, поэтому исследование поверхностных свойств этой системы представляет практический интерес. В настоящее время накоплен достаточно обширный экспериментальный материал по определению поверхностного натяжения расплавов $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, и на базе статистико-термодинамической модели ассоциированных растворов в [1] получено адекватное описание термодинамических свойств данной системы. Это может служить основой для создания адекватного метода аппроксимации температурно-концентрационной зависимости поверхностного натяжения расплавов $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, что и явилось целью настоящей работы.

Зависимость поверхностного натяжения от состава и температуры

Подробный обзор основных уравнений зависимости поверхностного натяжения раствора (σ) от состава и температуры сделан в работе [2]. Часть из них являются полуэмпирическими, не

передают многих особенностей реальных систем и могут использоваться только для частных случаев. Физически обоснованные уравнения аппроксимации σ базируются на классической трактовке поверхностных явлений, разработанной Гиббсом. Выражение такого типа впервые получено в [3] для разбавленных бинарных растворов:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{\omega_1} \ln \frac{a_1^{\text{пов}}}{a_1^{\text{об}}} = \sigma_2 + \frac{RT}{\omega_2} \ln \frac{a_2^{\text{пов}}}{a_2^{\text{об}}}, \quad (1)$$

где σ_i — поверхностное натяжение чистого компонента i , ω_i — мольная поверхность чистого i -ого компонента, $a_i^{\text{пов}}$ и $a_i^{\text{об}}$ — активности i -ого компонента в поверхностном слое и в объеме. В дальнейшем уравнение (1) распространено в [4] на весь интервал концентраций.

Величина мольной поверхности ω_i в уравнении (1) принята постоянной. В предположении, что поверхностный слой образован сферическими молекулами, она приближенно определяется по выражению [5]:

$$\omega_i = L N_0^{1/3} V_i^{2/3}, \quad (2)$$

где N_0 — число Авогадро, V_i — мольный объем чистого i -ого компонента, а L — поправочный коэффициент, зависящий от структуры поверхности. Для жидких металлов значение L принимают равным 1.091, а для расплавленных солей и жидких оксидных смесей — 1.0 [6].

Более точное соотношение между величиной поверхностного натяжения и составом для бинарного расплава предложено в [7]:

$$\sigma = \frac{\omega_1}{\omega_1} \sigma_1 + \frac{RT}{\omega_1} \ln \frac{a_1^{\text{пов}}}{a_1^{\text{об}}} = \frac{\omega_2}{\omega_2} \sigma_2 + \frac{RT}{\omega_2} \ln \frac{a_2^{\text{пов}}}{a_2^{\text{об}}}, \quad (3)$$

где $\bar{\omega}_i$ — парциальная мольная поверхность i -ого компонента. Можно видеть, что в приближении, когда парциальная мольная поверхность компонента совпадает с величиной мольной поверхности чистого компонента, выражение (3) эквивалентно соотношению (1).

Согласно [2] уравнения типа (1) и (3) могут быть распространены на многокомпонентные смеси

$$\sigma = \frac{\omega_1}{\bar{\omega}_1} \sigma_1 + \frac{RT}{\bar{\omega}_1} \ln \frac{a_1^{\text{пов}}}{a_1^{\text{об}}} = \frac{\omega_2}{\bar{\omega}_2} \sigma_2 + \frac{RT}{\bar{\omega}_2} \ln \frac{a_2^{\text{пов}}}{a_2^{\text{об}}} = \dots = \frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i} \sigma_i + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \frac{a_i^{\text{пов}}}{a_i^{\text{об}}} \quad (4)$$

В простейшем случае термодинамические свойства расплава на поверхности и в объеме принимаются одинаковыми [4, 8]. Такое приближение является грубым. В реальных системах адекватно воспроизвести экспериментально полученные температурно-концентрационные зависимости поверхностного натяжения возможно только при отличном от объема термодинамическом описании поверхностного слоя. Как правило, используют ту же модель, что и для объема, но с модифицированными параметрами [2].

Модельное представление термодинамических свойств расплава

В настоящей работе для представления температурно-концентрационных зависимостей термодинамических свойств исследуемых расплавов, как в объеме, так и на поверхности, использована статистико-термодинамическая модель ассоциированных растворов, которая, как показали результаты ряда исследований, позволяет адекватно описать термодинамические характеристики оксидных расплавов [1, 9–12].

Концепция ассоциированных растворов базируется на предположении, что кроме частиц составляющих раствора (компонентов) в нем присутствуют образованные в результате их взаимодействия комплексы или ассоциаты. Последние характеризуются определенным химическим составом и ведут себя как независимые частицы, находясь в динамическом равновесии с мономерными частицами компонентов. Образовавшиеся компоненты ассоциированного раствора связаны лишь слабыми молекулярными силами.

Согласно результатам [1] структурными единицами расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{C}-\text{A}-\text{S}$) и составляющих ее двойных подсистем являются неассоциированные или мономерные молекулы компонентов C_1 , A_1 , S_1 и гетеромолекулярные ассоциативные комплексы типа CA , C_2A , AS , CS , C_2S , C_2AS , CAS , CAS_2 . Кроме того, в рас-

плавах присутствуют полимерные структуры, включающие кремний-кислородные образования различных размеров и конфигураций S_w ($2 \leq w \leq \infty$), и объединения их с ассоциативными комплексами AS_y ($2 \leq y \leq \infty$) и CAS_z ($3 \leq z \leq \infty$). Термодинамические характеристики реакции присоединения SiO_2 к тому или иному кремний-кислородному образованию не зависят ни от величины и конфигурации полимерного комплекса, ни от природы жидкой смеси, в которой она происходит.

Энергия Гиббса образования такого расплава выражается как

$$\begin{aligned} \Delta_f G = & \sum_I n(I) \Delta_f G^\circ(I) + \\ & + RT \left\{ \sum_{J_1} n(J_1) \ln [x(J_1)] + \sum_I n(I) \ln [x(I)] \right\} - \\ & - \sum_{w=2}^{\infty} n^\circ(\text{S}_w) \Delta_f G^\circ(\text{S}_w) - \\ & - RT \sum_{w=2}^{\infty} n^\circ(\text{S}_w) \ln [x^\circ(\text{S}_w)] + \Delta_f G^E, \end{aligned} \quad (5)$$

где I — любой ассоциативный или полимерный комплекс, J_1 — любая мономерная частица, $\Delta_f G^\circ(I)$ — мольная энергия Гиббса образования ассоциативного или полимерного комплекса I ; $n(I)$, $x(I)$, $n(J_1)$, $x(J_1)$ — количества вещества и мольные доли ассоциативных, полимерных и мономерных частиц; $n^\circ(\text{S}_w)$ и $x^\circ(\text{S}_w)$ — количества вещества и мольные доли кремний-кислородных образований в чистом жидком диоксиде кремния, $\Delta_f G^E$ — избыточная энергия Гиббса образования, обусловленная присутствием отличных от направленной, ответственной за ассоциацию компоненты химической связи, а также разностью между объемами структурных составляющих раствора. Для представления избыточного терма предложено выражение вида [1]:

$$\Delta_f G^E = \sum_{i,j,k} \frac{L_{i,j,k} [n(\text{C})]^i [n(\text{A})]^j [n(\text{S})]^k}{[n(\text{C}) + n(\text{A}) + n(\text{S})]^{(i+j+k-1)}}, \quad (6)$$

где $n(\text{C})$, $n(\text{A})$ и $n(\text{S})$ — количества молей исходных компонентов раствора, а $L_{i,j,k}$ — параметры, зависящие от температуры.

Методика оптимизации

В настоящей работе предположили, что поверхностный слой расплава представляет собой ассоциированный раствор с такими же, как и в объеме, структурными составляющими, энтальпии и энтропии образования которых равны соответствующим величинам в объеме [1], а величины

избыточной энергии Гиббса расплава на поверхности и в объеме различаются. Поиск концентрационно-температурных зависимостей $\Delta_f G^E$ в поверхностном слое и мольной поверхности компонентов, позволяющих адекватно описать экспериментальные значения поверхностного натяжения, осуществляли с помощью специальной процедуры оптимизации. Она состояла в поиске минимума функционала

$$U = \sum_k^N W_k \left[\frac{\sigma_k^{\text{эксп}} - \sigma_k^{\text{расч}}}{\Delta \sigma_k^{\text{точн}}} \right]^2 / (N - p - 1), \quad (7)$$

где $\sigma_k^{\text{эксп}}$ и $\sigma_k^{\text{расч}}$ — экспериментальное и рассчитанное значение поверхностного натяжения, N — общее количество анализируемых величин σ , p — число искомых параметров, W_k — весовой фактор, отражающий достоверность (погрешность) конкретного значения; $\Delta \sigma_k^{\text{точн}}$ — значение погрешности определения величины.

Величину $\sigma_k^{\text{расч}}$ определяли в результате численного решения уравнения (3) или системы уравнений, составленных на основе выражения (4). Значения поверхностного натяжения σ_i и мольного объема V_i чистых компонентов, CaO, Al₂O₃ и SiO₂, заимствованы из работы [13] (табл. 1).

На первом этапе работы полагали, что парциальная мольная поверхность компонентов в расплаве равна мольной поверхности чистых веществ ($\bar{\omega}_i = \omega_i$). Таким образом, свободными параметрами были только $L_{i,j,k}$ — коэффициенты уравнения (6) для $\Delta_f G^E$ поверхностного слоя. Если такое допущение не позволяло адекватно воспроизвести экспериментальные данные, то для величины поверхностного натяжения применяли выражение (3). Концентрационную зависимость мольной поверхности представляли, используя феноменологическое выражение типа:

$$\omega = \sum_i x_i \omega_i + \sum_{i,j(i \neq j)} x_i x_j ({}^1 A_{i,j} + {}^2 A_{i,j} (x_i - x_j)), \quad (8)$$

где x_i — мольная доля компонента i в объеме, а A — зависящие от температуры коэффициенты, которые представляют собой дополнительные подгонные параметры.

Экспериментальные данные

Имеющиеся экспериментальные данные по поверхностному натяжению расплавов CaO–Al₂O₃, CaO–SiO₂ и CaO–Al₂O₃–SiO₂ получены для диапазона температур 1723–2473 К [14–38]. Для расплава Al₂O₃–SiO₂ данные отсутствуют. В большинстве случаев измерения проводились методом максимального давления в газовых пузырях,

Таблица 1. Поверхностное натяжение (σ) и мольный объем (V) чистых компонентов [13]

Компонент	σ , мН/м	x
CaO	$645.2 - 0.097(T - 2873)$	20.7
Al ₂ O ₃	$721.2 - 0.078(T - 2313)$	28.3
SiO ₂	$243.2 + 0.031T$	27.516

ках, а также методами лежащей капли, висиящей капли и отрыва цилиндра. Ввиду естественных экспериментальных затруднений, обусловленных, например, высокими температурами проведения измерений, возможным взаимодействием изучаемого объекта с материалами установок и др., эти сведения характеризуются большим разбросом и неоднозначностью (например, рис. 1). Поэтому процедуре оптимизации предшествовал предварительный анализ информации и отбор данных. Предпочтение отдавали результатам измерений, выполненным в атмосфере аргона, а также тем, для которых в качестве материала капилляра, прутка или подложки использовались Pt или Mo. Наиболее достоверными были приняты данные [27, 37].

Результаты оптимизации

CaO–Al₂O₃. Предполагали, что ассоциированный раствор на поверхности расплава CaO–Al₂O₃, в отличие от объема [1], не является идеальным. В результате расчетов оказалось, что

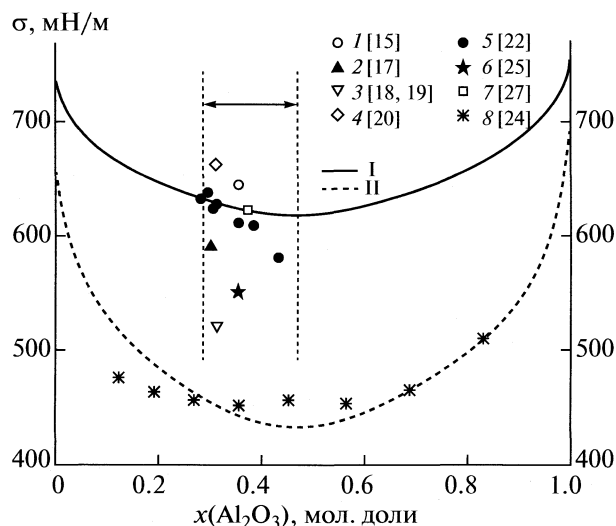


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения расплава CaO–Al₂O₃ от состава при 1873 К (I–7, I) и 2473 К (8, II). Линии — результат расчета. Точки — экспериментальные данные. Вертикальные линии ограничивают область расплава при 1873 К.

Таблица 2. Параметры, характеризующие избыточную энергию Гиббса на поверхности и мольную поверхность расплава $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и его бинарных составляющих

i CaO	j Al_2O_3	k SiO_2	$L_{ijk}^{\text{пов}}$, Дж/моль	1A	2A
				м ² /моль	
1	1	0	$95101 - 70T$	$-74851 - 9.1T$	-50632
1	0	1	$-56978 - 12.6T$		
2	0	2	-121900	-1473.3	
0	1	1	-37614		
1	1	1	63598		

адекватное описание экспериментальных данных по σ для рассматриваемой системы достигается в приближении $\bar{\omega}_i = \omega_i$. Полученное значение параметра $L_{11}^{\text{пов}}$ для поверхностного слоя приведено в табл. 2.

На рис. 1 представлены рассчитанные зависимости поверхностного натяжения расплава $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ от состава при 1873 и 2473 К совместно с имеющимися экспериментальными литературными данными [15–20, 22, 24, 25, 27]. Видно, что они представляют собой пологие кривые с минимумом. Результаты расчета наиболее близки к данным [22, 27]. Концентрационная зависимость рассчитанного температурного коэффициента поверхностного натяжения (рис. 2) также представляет собой кривую с минимумом. Видно, что по знаку она совпадает с экспериментальными

значениями, хотя отличается от них по абсолютной величине. Следует отметить, что величины $d\sigma/dT$, приведенные в работе [24] и составляющие абсолютное большинство экспериментальных значений для $d\sigma/dT$, получены в результате измерения при двух температурах: 2473 К и температуре на 20–30 К, превышающей температуру плавления. Доказательства соответствия этой температуры области однородности расплава отсутствуют. Кроме того, величина $d\sigma/dT$, приведенная в [24] для чистого Al_2O_3 , сильно отличается от значения, рекомендуемого в табл. 1.

В работе [39] для описания поверхностного натяжения оксидных расплавов, в том числе системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, авторы также применили уравнение (1). При аппроксимации термодинамических свойств жидкой фазы полагали ее, состоящей из ионов. В идеальную составляющую энтропии смешения, кроме концентраций компонентов, авторы включили размерный фактор – межионное расстояние, а избыточный терм $\Delta_r G^E$ представили с помощью квадратичного формализма с учетом межионного расстояния, координационного числа и валентности катионов. Значения первых двух параметров для поверхностного слоя отличались от соответствующих величин в объеме. Полученная в результате оптимизации экспериментальных значений поверхностного натяжения при 1873 К концентрационная зависимость σ также представляет собой пологую кривую с минимумом. Однако для температурного коэффициента $d\sigma/dT$ расчет [39] предсказывает в области существования расплава положительные значения, что расходится со всеми имеющимися экспериментальными данными.

CaO-SiO₂. Предварительные расчеты показали, что для рассматриваемой системы допущение $\bar{\omega}_i = \omega_i$ не позволяет получить приемлемые результаты, поэтому использовали выражение (3). Удовлетворительно описать экспериментальные данные оказалось возможным при равенстве параметров L_{22} уравнения (6) в объеме и на поверхности. Результаты оптимизации приведены в таблице 2. Полученные величины 1A и 2A (табл. 2) свидетельствуют о значительном отклонении концентрационной зависимости ω от линейности, что, по всей видимости, связано не только с изменением объема при смешении. Существенным является вклад, связанный с изменением толщины поверхностного слоя [40], которое может быть обусловлено присутствием в расплаве CaO-SiO_2 крупных кремний-кислородных образований, существенно превосходящих размер других структурных составляющих расплава. Сопоставление составов на поверхности и в объеме расплава показывают, что поверхностный слой обогащен SiO_2 . С увеличением содержания диок-

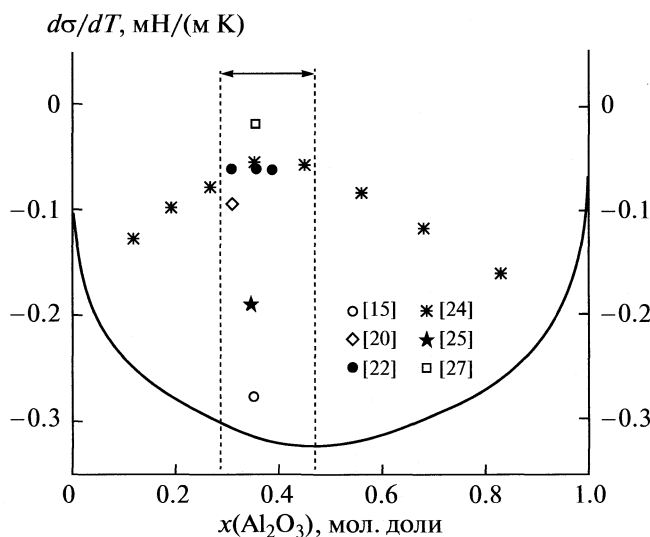


Рис. 2. Концентрационная зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения расплава $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Линии – результат расчета. Точки – экспериментальные данные. Вертикальные линии ограничивают область расплава при 1873 К.

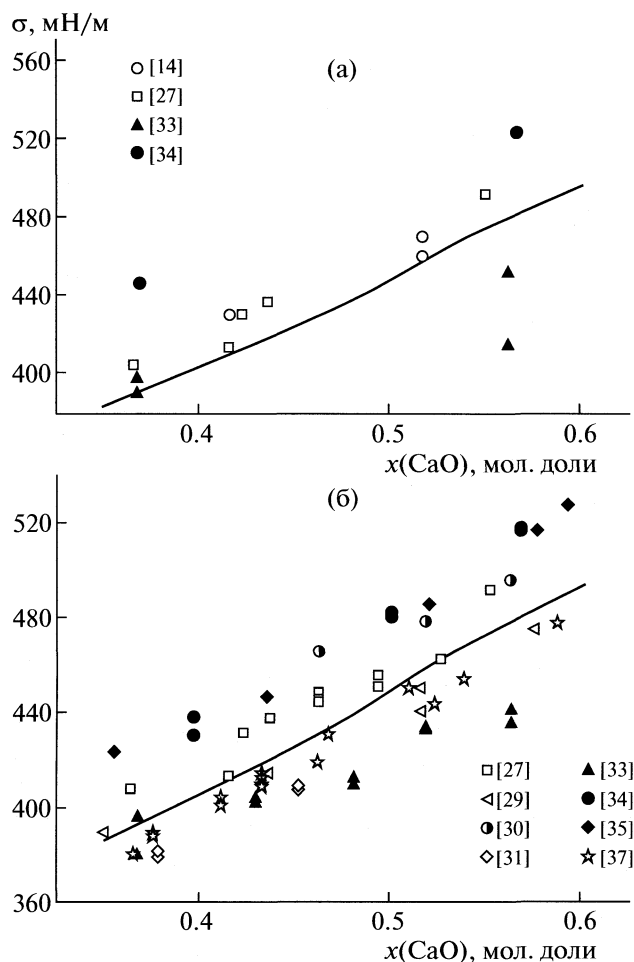


Рис. 3. Зависимости поверхностного натяжения расплава CaO-SiO_2 от состава при 1773 (а) и 1873 (б) К. Линии – результат расчета. Точки – экспериментальные данные.

сида кремния в расплаве степень его адсорбции возрастает.

Рассчитанные зависимости поверхностного натяжения расплава CaO-SiO_2 от состава для температур 1773 и 1873 К приведены на рис. 3 совместно с экспериментальными данными. Видно, что с увеличением содержания CaO поверхностное натяжение монотонно возрастает.

Концентрационная зависимость коэффициента $d\sigma/dT$ для рассматриваемой системы оказалась знакопеременной (рис. 4). Для расплавов, обогащенных SiO_2 , температурный коэффициент имеет положительные значения, а при больших концентрациях CaO – отрицательные. Следует отметить хорошее согласие с результатами работ [27, 28]. Несмотря на большой разброс данные [37] явно проявляют тенденцию роста $d\sigma/dT$ с увеличением содержания кремнезема в расплаве в сторону положительных значений. В работе [33] в экспериментах, выполненных в атмосфере ар-

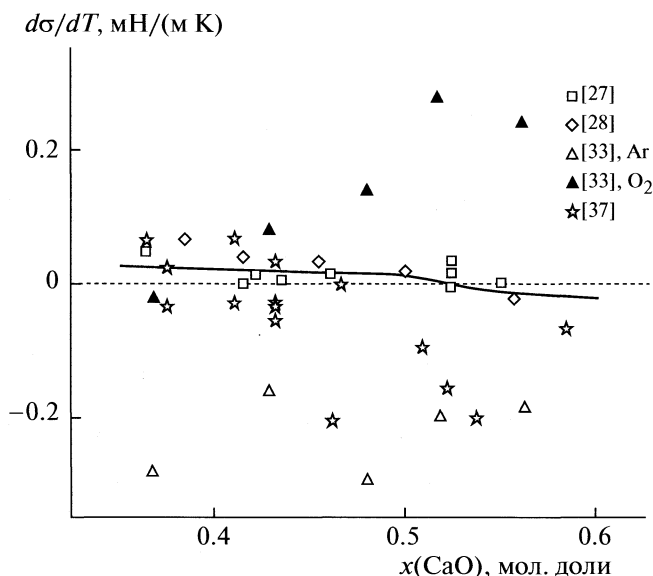


Рис. 4. Концентрационная зависимость температурного коэффициента $d\sigma/dT$ расплава CaO-SiO_2 . Линии – результат расчета. Точки – экспериментальные данные.

гона, получены отрицательные значения температурного коэффициента, а в атмосфере кислорода – положительные.

Согласно расчету [39] поверхностное натяжение расплава CaO-SiO_2 также монотонно убывает с увеличением содержания SiO_2 . Температурный коэффициент слабо зависит от состава, имеет отрицательные значения в диапазоне 40–55 мол. % SiO_2 и с ростом концентрации приближается к нулю.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Поскольку сведения о поверхностном натяжении расплава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в литературе отсутствуют, параметры, необходимые для его описания определяли в процессе анализа поверхностного натяжения тройной жидкой фазы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. При этом для систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ и CaO-SiO_2 использовали представленные выше значения (табл. 2). Согласно [1] избыточная энергия Гиббса тройного расплава определяется только вкладом бинарной подсистемы CaO-SiO_2 .

Найденные в результате оптимизации параметры, позволившие адекватно описать экспериментальные значения σ для рассматриваемой трехкомпонентной системы, сведены в табл. 2.

На рис. 5 представлены результаты расчета поверхностного натяжения расплава $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для $\text{CaO/SiO}_2 = 0.70$ и 1.09 в зависимости от концентрации Al_2O_3 при 1823 и 1873 К. Видно, что во всех случаях добавление Al_2O_3 способствует росту поверхностного натяжения. Такая тен-

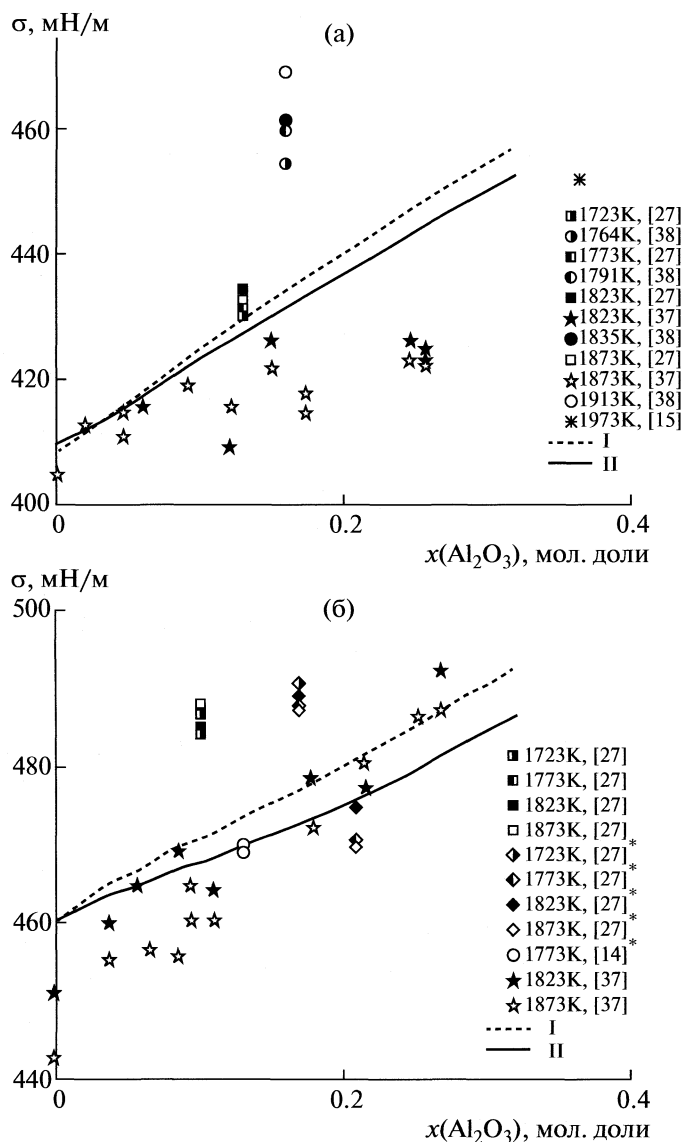


Рис. 5. Зависимости поверхностного натяжения расплава $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от содержания Al_2O_3 при $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.70$ (а), 1.09 (б). Линии – результат расчета при 1823 К (I) и 1873 К (II). Точки – экспериментальные данные в диапазоне температур от 1723 до 1973 К. Ссылки, помеченные звездочкой, соответствуют расплаву с $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.1$.

денция хорошо согласуется с экспериментальными данными [37].

Таким образом, на базе статистико-термодинамической модели ассоциированных растворов разработан метод аппроксимации температурно-концентрационной зависимости поверхностного натяжения расплавов $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Рассчитаны концентрационные зависимости температурных коэффициентов поверхностного натяжения исследованных расплавов. Проведен сравнительный анализ результатов расчета с имеющимися литературными дан-

ными. Предложенный подход может быть рекомендован для адекватного прогнозирования температурно-концентрационных зависимостей поверхностного натяжения жидких шлаков.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-08-13624 офи-ц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 17. P. 3089.
2. Попель С.И. // Итоги науки и техники. Metallurgiya. 1971.
3. Butler I.A. // Proc. Roy. Soc. 1932. A 135. P. 348.
4. Жуховицкий А.А. // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. Вып. 5–6. С. 214.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 568 с.
6. Tanaka T. and Iida T. // Steel Res. 1994. V. 65 С. 21.
7. Hoar T.P. and Melford D.A. // Tran. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 315.
8. Физико-химические расчеты электро-стале-плавильных процессов: Учеб. Пособие для вузов / Под ред. В.А. Григоряна, А.Я. Стомахина, А.Г. Пономаренко и др. М.: Metallurgiya, 1989. 288 с.
9. Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Лякишев Н.П., Могутнов Б.М. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1159.
10. Zaitsev A.I., Shelkova N.E., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 1899.
11. Зайцев А.И., Арутюнян Н.А., Шапошников Н.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 413.
12. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. № 7. P. 1063.
13. Nakajima K. // Tetsu-to-Hagane. 1994. V. 80. № 8. P. 599.
14. Попель С.И., Есин О.А. // Журн. неорган. химии. 1957. Т. 2. Вып. 3. С. 632.
15. Еринов Г.С., Попова Э.А. // Там же. 1964. Т. 9. Вып. 3. С. 654.
16. Дерябин А.А., Попель С.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1964. № 8. С. 5.
17. Шалимов А.Г., Бобков О.С., Куклев В.Г. и др. // Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1964. С. 176–186.
18. Смоляренко В.Д., Якушев А.М., Еднерал Ф.П. // Изв. Вузов. Черная металлургия. 1965. № 1. С. 55.
19. Смоляренко В.Д., Якушев А.М., Еднерал Ф.П. // Там же. 1965. № 3. С. 36.
20. Евсеев П.П., Филиппов А.Ф. // Там же. 1967. № 3. С. 55.
21. Соколов Л.Н., Байдов В.В., Куниин Л.Л., Дымов В.В. // Сб. тр. ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина "Теория металлургических процессов". М.: Metallurgiya, 1971. Вып. 74. С. 53.
22. Криночкин Э.В., Курочкин К.Т., Умрихин П.В. // Физическая химия поверхностных явлений в рас-

- плавах / Отв. ред. В.Д. Еременко. Киев: Наукова думка, 1971. С. 179.
23. Попель С.И., Дерябин А.А., Сабуров Л.Н., Тарханов М.В. // Тр. Уральского НИИ черных металлов. Свердловск. 1971. № 12. С. 92.
 24. Елютин В.П., Мутин Б.С., Анисимов Ю.С. // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 1974. № 4. С. 42.
 25. Sikora B. and Zielinski M. // Hutnik, 1974. V. 41. № 9. P. 433.
 26. Ogino K. and Hara Sh. // Tetsu-to-Hagane. 1977. V. 63. № 13. P. 2141.
 27. Mukai K. and Ishikawa T. // J. Japan Inst. Metals. 1981. V. 45. № 2. P. 147.
 28. King T.B. // J. Soc. Glass Technology. 1951. V. 35. P. 241.
 29. Copper C.F. and Kitchener J.A. // J. Iron Steel Inst. 1959. V. 193. № 1. P. 48.
 30. Панов А.С., Куликов И.С., Цылев Л.М. // Поверхностные явления в металлургических процессах. Сб. Тр. Межвузовской конф. М.: Металлургиздат, 1963. С. 170.
 31. Swisher J.H. and McCabe C.L. // Trans. Met. Soc. AIME. 1964. V. 230. № 7. P. 1669.
 32. Попель С.И., Соколов Л.Н., Есин О.А. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 12. С. 3175.
 33. Ono K., Gunji K. and Araki T. // J. Jpn. Inst. Met. 1969. V. 33. № 3. P. 299.
 34. Ejima A. and Shimoji M. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. № 565 Part 1. P. 99.
 35. Sharma S.K. and Philbrook W.O. // Scr. Metall. 1970. V. 4. № 2. P. 107.
 36. Kojima Y. // Trans. Iron Steel Inst. Jpn. 1971. V. 11. № 5. P. 349.
 37. Gunji K. and Dan T. // Ibid. 1974. V. 14. № 3. P. 162.
 38. Barrett L.R. and Thomas A.G. // J. Soc. Glass Techn. 1959. V. 43. № 211. P. 179.
 39. Choi J.-Y. and Lee H.-G. // ISIJ International. 2002. V. 42. № 3. P. 221.
 40. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТАБИЛЬНЫХ И МЕТАСТАБИЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СПЛАВАХ Fe–Mn–C

© 2010 г. А. И. Зайцев*, Н. Г. Шапошников*, Н. А. Арутюнян**, И. Г. Родионова*

*ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, Москва

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

E-mail: aizaitsev@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 19.11.2008 г.

Произведен термодинамический расчет и анализ фазовых превращений и реакций в системе Fe–Mn–C с учетом всех возможных как стабильных, так и метастабильных состояний. Особое внимание уделено концентрационно-температурным областям существования карбидов цементитного типа, ответственных за “самопроизвольное превращение металла в порошок”. Установлено, что при наиболее характерной для этого температуре 873 К цементит комплексного состава $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_3\text{C}$ является стабильной фазой. Сделан вывод, что повышение температуры до 973 К приводит к некоторому сужению и деформации области стабильности $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_3\text{C}$. Полученные результаты свидетельствуют, что при доведении концентрации марганца до 8–12 мас. %, по всей видимости, возможно создание металлических материалов на основе железа устойчивых к разрушению в активных водород- и углеродсодержащих газовых средах. Получено экспериментальное подтверждение сделанного вывода.

В связи с возрастающей полнотой использования энергоресурсов, сырья, развитием водородной энергетики, нетрадиционных источников энергии, таких как топливные элементы, электрохимические генераторы, новых технологий и процессов каталитического синтеза, в том числе, производства и переработки синтез-газа в жидкие, синтетические, моторные топлива (процессы Фишера–Тропша, Mobil, бифункциональный катализ, синтез диметилового эфира (ДМЭ)) обнаружен новый тип разрушения металлических материалов, получивший название “самопроизвольное превращение металла в порошок” или “катастрофическая карбюризация” [1, 2]. Оно наблюдается в чистых железе, никеле, кобальте, и практически во всех сплавах на их основе [1–3] при умеренных температурах 673–1173 К (наиболее часто 673–973 К) в активных углеродсодержащих газовых средах (для которых величина активности углерода, рассчитанная по величинам парциальных давлений компонентов газовой фазы, существенно больше единицы) и приводит как к появлению отдельных грубых дефектов — питтингов или равномерной потере металла, так и к сочетанию указанных негативных действий. При этом скорость деградации металла достигает катастрофически больших величин до 1500 мм/год.

В настоящее время механизм разрушения железа и низколегированных сталей исследован довольно подробно [1, 2]. Он включает пять стадий: 1) пересыщение металла растворяющимся углеродом; 2) выделение цементита на поверхности и границах зерен; 3) отложение графита из среды на находящемся на поверхности металла цементите;

4) разложение цементита с образованием различных форм углерода, в основном графита, и мелких, наноразмерных металлических частиц; 5) дальнейшее отложение углерода из газовой фазы, в основном в форме графита, катализируемое металлическими частицами.

С целью поиска материалов, устойчивых к “самопроизвольному превращению металла в порошок”, было испытано большинство наиболее перспективных высоколегированных сталей непосредственно в промышленных условиях. Оказалось, что все изученные составы подвержены интенсивному разрушению [4]. Причины такого поведения до настоящего времени остаются до конца не выясненными. Согласно существующим данным [5] энергия Гиббса образования цементита Fe_3C из графита и любой из модификаций (ОЦК, ГЦК) железа характеризуется положительными значениями. Следовательно, сформировавшийся в условиях, когда активность углерода больше единицы, Fe_3C при дальнейшем отложении графита становится нестабильным и распадается на исходные компоненты.

Введение легирующих элементов Cr, Ni, Al, Si, V, Ti, Mo, W, Nb, Zr в сплавы железа изменяет условия образования, стабильности и дальнейших превращений цементита. Причем, для каждого компонента характерно специфичное влияние. Добавки никеля дестабилизируют цементит. О степени дестабилизации можно судить по сопоставлению величин энергии Гиббса образования карбидов цементитного типа железа и никеля при температурах характерных для катастрофиче-

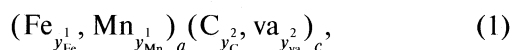
ской карбюризации: $\Delta_f G(\text{Fe}_3\text{C}) \cong 5.4$ кДж/моль, $\Delta_f G(\text{Ni}_3\text{C}) \cong 26.8$ кДж/моль [5, 6]. Таким образом, легирование стали никелем будет приводить к осложнению процесса образования цементита, так как для этого требуется более высокое пересыщение газовой фазы по углероду, или более высокие значения активности углерода в газовой смеси a_c (среда). Однако образовавшийся цементит будет еще в большей степени нестабилен и подвержен распаду с образованием графита и металлического порошка. Образование карбидов Ti, Mo, W, V, Nb, Zr при температурах самопроизвольного превращения металла в порошок, напротив, характеризуется большим выигрышем в энергии Гиббса, например, $\Delta_f G(\text{TiC}) \cong -175$ кДж/моль [7]. Поэтому влияние титана на относительную устойчивость цементита незначительно.

Взаимодействие металла с углеродом первоначально приводит к полному связыванию указанных элементов в стабильные карбиды, что создает некоторый инкубационный период, но не изменяет в дальнейшем процесс образования и распада цементита. Поскольку алюминий, кремний, бор не участвуют в формировании цементита комплексного состава в сплавах железа, их влияние на условия образования и распада цементита является лишь косвенным, выраженным через изменение величин активности углерода и энергии Гиббса равновесных феррита и/или аустенита. Ввиду, как правило, низких концентраций рассматриваемых элементов в большинстве марок сталей, имеющее место изменение соотношения величин энергий Гиббса феррита, аустенита и цементита является незначительным.

Напротив, введение в сплавы железа хрома и марганца стабилизирует цементит и, по всей видимости, должно предотвращать появление метастабильных карбидных фаз, в конечном итоге ответственных за деградацию металла. Выполненные ранее исследования и расчеты [2–4, 8] показали, что введение хрома в сплавы железа может только замедлить, но не предотвратить разрушение материалов на основе Fe–Cr–C в условиях “самопроизвольного превращения металла в порошок”. Для повышения сопротивления материалов на основе железа к разрушению перспективным представляется легирование марганцем, который оказывает значительное стабилизирующее действие на цементит.

Для оценки возможности создания композиций на основе железа с добавками марганца, устойчивых в активных углеродсодержащих газовых средах, в предлагаемой работе выполнен термодинамический анализ фазовых превращений и реакций в системе Fe–Mn–C с учетом всех возможных как стабильных, так и метастабильных состояний для интервала температур, характерных для катастрофической карбюризации.

Расчет условий стабильных и метастабильных равновесий производили путем численного решения систем уравнений, выражающих равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Аппроксимацию температурных и концентрационных зависимостей термодинамических функций осуществляли с помощью модели подрешеток [9]. ОЦК (α) и ГЦК (γ) твердые растворы на основе железа предполагали состоящими из двух подрешеток, образованных узлами ОЦК- или ГЦК-решетки и октаэдрическими междоузлиями соответственно. На первой, полностью заполненной, размещены атомы Fe и Mn. Вторая занята атомами углерода и вакансиями va . Распределение компонентов на каждой из подрешеток является случайным. Описанное строение соответствует химической формуле:



где y_i – мольные доли компонента i на подрешетке s . В этом случае выражение для энергии Гиббса раствора, например феррита, имеет вид:

$$G_m = y_{\text{Fe}}^1 y_{va}^2 G_{\text{Fe:va}}^{0\text{hbcc}} + y_{\text{Mn}}^1 y_{va}^2 G_{\text{Mn:va}}^{0\text{hbcc}} + y_{\text{Fe}}^1 y_{\text{C}}^2 G_{\text{Fe:C}}^{0\text{hbcc}} + y_{\text{Mn}}^1 y_{\text{C}}^2 G_{\text{Mn:C}}^{0\text{hbcc}} + RT[a(y_{\text{Fe}}^1 \ln y_{\text{Fe}}^1 + y_{\text{Mn}}^1 \ln y_{\text{Mn}}^1) + c(y_{va}^2 \ln y_{va}^2 + y_{\text{C}}^2 \ln y_{\text{C}}^2)] + G_m^{\text{Ex}} + G_m^{\text{mo}}, \quad (2)$$

где $G_{i:va}^{0\text{hbcc}}$ ($i = \text{Fe}, \text{Mn}$) – энергия Гиббса компонента в гипотетическом полностью парамагнитном состоянии, а $G_{i:C}^{0\text{hbcc}}$ – энергия Гиббса гипотетического полностью парамагнитного состояния, отвечающего полному заполнению подрешетки междоузлий углеродом. Для аустенита $a = c = 1$, а для феррита $a = 1$, а $c = 3$. Для описания немагнитного термина избыточной энергии Гиббса использовали выражение:

$$G_m^{\text{Ex}} = y_{\text{Fe}}^1 y_{\text{Mn}}^1 (y_{va}^2 L_{\text{Fe, Mn:va}} + y_{\text{C}}^2 L_{\text{Fe, Mn:C}}) + y_{va}^2 y_{\text{C}}^2 (y_{\text{Fe}}^1 L_{\text{Fe, va:C}} + y_{\text{Mn}}^1 L_{\text{Mn:va:C}}), \quad (3)$$

а магнитный вклад в энергию Гиббса [10] ОЦК-фазы рассчитывается по формуле

$$G_m^{\text{mo}} = RTf(\tau) \ln(\beta + 1), \quad (4)$$

где $\tau = T/T_c$, β и T_c – средний магнитный момент и температура Кюри, $f(\tau)$ – эмпирическая функция вида:

$$f(\tau) = 1 - 0.9053\tau^{-1} - 0.153008\tau^3 - 0.0068004\tau^9 - 0.00153008\tau^{15}, \quad \tau < 1, \\ f(\tau) = -0.064173121\tau^{-5} - 0.0020372419\tau^{-15} - 4.278208 \times 10^{-4}\tau^{-25}, \quad \tau > 1. \quad (5)$$

Концентрационные функции температуры Кюри и среднего магнитного момента описывали выражениями аналогичными соотношениям регулярных растворов, а зависимости параметров L урав-

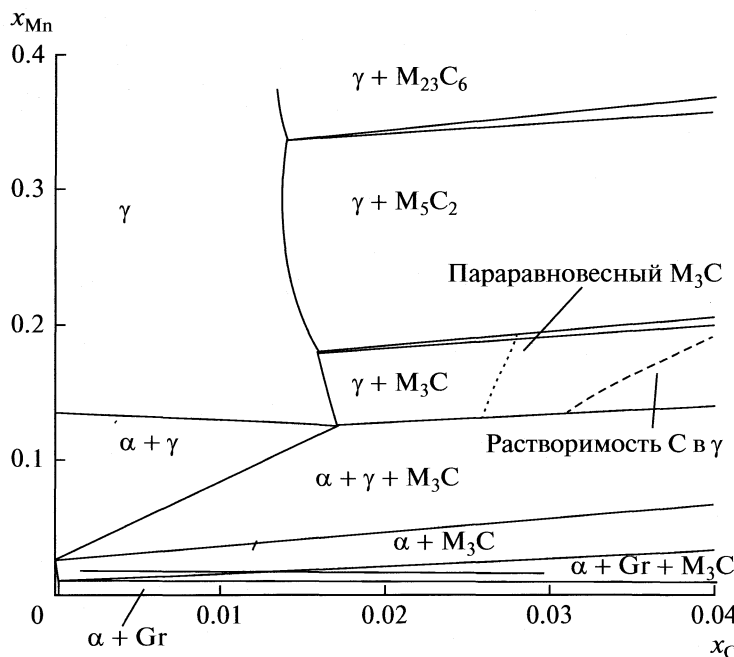


Рис. 1. Рассчитанный участок изотермического (873 К) сечения диаграммы состояния системы Fe–Mn–C.

нения (3) от состава представляли в виде полиномов Редлиха–Кистера.

Структурное состояние цементита Me_3C и карбида Me_5C_2 представляли [11] формулой $(\text{Fe}, \text{Mn})_a\text{C}_c$, а фазы Me_{23}C_6 – $(\text{Fe}, \text{Mn})_{20}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}_6$. В первом случае выражение для энергии Гиббса представляли в виде:

$$G_m = y_{\text{Fe}} G_{\text{Fe:C}}^{0\phi} + y_{\text{Mn}} G_{\text{Mn:C}}^{0\phi} + aRT(y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{Mn}} \ln y_{\text{Mn}}) + y_{\text{Fe}} y_{\text{Mn}} L_{\text{Fe:Mn,C}}, \quad (6)$$

где ϕ — обозначает тип фазы — m3 для цементита и m5 для Me_5C_2 (таблица). А во втором:

$$\begin{aligned} G_m = & y_{\text{Fe}}^1 y_{\text{Fe}}^2 G_{\text{Fe:Fe:C}}^{0m23} + y_{\text{Fe}}^1 y_{\text{Mn}}^2 G_{\text{Fe:Mn:C}}^{0m23} + \\ & + y_{\text{Mn}}^1 y_{\text{Fe}}^2 G_{\text{Mn:Fe:C}}^{0m23} + y_{\text{Mn}}^1 y_{\text{Mn}}^2 G_{\text{Mn:Mn:C}}^{0m23} + \\ & + RT[20(y_{\text{Fe}}^1 \ln y_{\text{Fe}}^1 + y_{\text{Mn}}^1 \ln y_{\text{Mn}}^1) + \\ & + 3(y_{\text{Fe}}^2 \ln y_{\text{Fe}}^2 + y_{\text{Mn}}^2 \ln y_{\text{Mn}}^2)] + \\ & + y_{\text{Fe}}^1 y_{\text{Mn}}^1 (y_{\text{Fe}}^2 L_{\text{Fe, Mn:Fe:C}} + y_{\text{Mn}}^2 L_{\text{Fe, Mn:Mn:C}}) + \\ & + y_{\text{Fe}}^2 y_{\text{Mn}}^2 (y_{\text{Fe}}^1 L_{\text{Fe:Fe, Mn:C}} + y_{\text{Mn}}^1 L_{\text{Mn:Fe, Mn:C}}). \end{aligned} \quad (7)$$

Значения y_i^s в уравнении (7) вычисляли в соответствии с условием, что распределение Fe и Mn по подрешеткам соответствует внутреннему равновесию.

При проведении расчетов использовали значения параметров, уравнений (2), (3), (5), (6), найденные экспериментально и уточненные при совместном, согласованном анализе всех имеющихся

сведений о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах в системе Fe–Mn–C [11–13] (таблица). Полученные результаты позволили установить следующие закономерности. При наиболее характерной для самопроизвольного превращения металла в порошок температуре 873 К (рис. 1) цементит комплексного состава $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_3\text{C}$ является стабильной фазой. На диаграмме состояния $T = 873$ К присутствуют широкие поля равновесия цементита с α -фазой и графитом, твердым α -раствором, α - и γ -фазами, а также твердым γ -раствором.

Повышение температуры до 973 К приводит к некоторому сужению и деформации области стабильности $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_3\text{C}$ (рис. 2). Исчезают поля равновесия цементита с твердым ОЦК-раствором. Широким остается только область равновесия цементита с γ -фазой. Такая трансформация диаграммы состояния является закономерной, так как хорошо известно, что марганец стабилизирует твердый ГЦК-раствор в сплавах на основе железа. С другой стороны, некоторое сужение по концентрации углерода области существования цементита при повышении температуры не должно существенно сказаться на устойчивости сплавов Fe–Mn к катастрофической карбюризации, поскольку, интенсивность процессов, приводящих к разрушению металла, резко снижается с ростом температуры [1–4]. При температурах выше $T > 1073$ – 1173 К самопроизвольное превращение металла в порошок не происходит, а имеет место простое науглероживание [1–3].

Термодинамические параметры компонентов и фаз, использованные при расчете и анализе стабильных и метастабильных равновесий в сплавах Fe–Mn–C

$G_{\text{Fe:C}}^{\text{hbcc}} - G_{\text{Fe:va}}^{\text{hbcc}} - 3G_{\text{C}}^{\text{графит}}$	$322050 + 75.667T$
$G_{\text{Mn:C}}^{\text{hbcc}} - G_{\text{Mn}}^{\text{0}\alpha\text{Mn}} - 3G_{\text{C}}^{\text{графит}}$	$10000 + 30T$
$L_{\text{Fe:va,C}}^{\text{bcc}}$	$-190T$
$L_{\text{Mn:va,C}}^{\text{bcc}}$	0
$L_{\text{Fe,Mn:va}}^{\text{bcc}}$	$-2759 + 1.237T$
$L_{\text{Fe,Mn:C}}^{\text{hbcc}}$	$34052 - 23.467T$
$T_{\text{C}}^{\text{bcc}}$	$1043y_{\text{Fe}} - 580y_{\text{Mn}} + 123y_{\text{Fe}}y_{\text{Mn}}$
β^{bcc}	$2.22y_{\text{Fe}} - 0.27y_{\text{Mn}}$
$G_{\text{Fe:C}}^{\text{0fcc}} - G_{\text{Fe:va}}^{\text{0fcc}} - G_{\text{C}}^{\text{графит}}$	$77207 - 15.877T$
$G_{\text{Mn:C}}^{\text{0hfcc}} - G_{\text{Mn}}^{\text{0}\alpha\text{Mn}} - G_{\text{C}}^{\text{графит}}$	$502 + 15.261T$
$L_{\text{Fe:va,C}}^{\text{fcc}}$	-34761
$L_{\text{Mn:va,C}}^{\text{hfcc}}$	-43433
$L_{\text{Fe,Mn:C}}^{\text{hfcc}}$	$34052 - 23.467T$
$L_{\text{Fe,Mn:va}}^{\text{fcc}}$	$-7762 + 3.865T - 259(y_{\text{Fe}} - y_{\text{Mn}})$
$T_{\text{C}}^{\text{fcc}}$	$-201y_{\text{Fe}} - 1620y_{\text{Mn}} + y_{\text{Fe}}y_{\text{Mn}}(-2282 - 2068(y_{\text{Fe}} - y_{\text{Mn}}))$
β^{fcc}	$-2.1y_{\text{Fe}} - 1.86y_{\text{Mn}}$
$G_{\text{Fe:C}}^{\text{0m3}} - 3H_{\text{Fe}}^{298} - H_{\text{C}}^{298}$	$-10745 + 706.04T - 120.6T\ln T$
$G_{\text{Mn:C}}^{\text{0m3}} - 3G_{\text{Mn}}^{\text{0}\alpha\text{Mn}} - G_{\text{C}}^{\text{графит}}$	$-40379 + 3.524T$
$L_{\text{Fe,Mn:C}}^{\text{m3}}$	$10434 - 14.281T$
$G_{\text{Fe:C}}^{\text{0m7}} - 7H_{\text{Fe}}^{298} - 3H_{\text{C}}^{298}$	$75000 - 48.2168T$
$G_{\text{Mn:C}}^{\text{0m7}} - 7G_{\text{Mn}}^{\text{0}\alpha\text{Mn}} - 3G_{\text{C}}^{\text{графит}}$	$-111765 + 13.092T$
$L_{\text{Fe,Mn:C}}^{\text{m7}}$	$-110189 + 56.689T$
$G_{\text{Fe:Fe:C}}^{\text{0m23}} - \frac{23}{3}G_{\text{Fe:C}}^{\text{0m3}} - \frac{5}{3}G_{\text{C}}^{\text{графит}}$	$66920 - 40T$
$G_{\text{Mn:Mn:C}}^{\text{0m23}} - 23G_{\text{Mn}}^{\text{0}\alpha\text{Mn}} - 6G_{\text{C}}^{\text{графит}}$	$-308065 + 50.966T$
$L_{\text{Fe,Mn:Fe,Mn:C}}^{\text{m23}}$	-100000
$G_{\text{Fe:C}}^{\text{0m5}} - 5G_{\text{Fe}}^{\text{0hbcc}} - 2G_{\text{C}}^{\text{графит}}$	$82273 - 55T$
$G_{\text{Mn:C}}^{\text{0m5}} - 5G_{\text{Mn}}^{\text{0}\alpha\text{Mn}} - 2G_{\text{C}}^{\text{графит}}$	$-76849 + 8.517T$
$L_{\text{Fe,Mn:C}}^{\text{m5}}$	$-89847 + 40.505T$

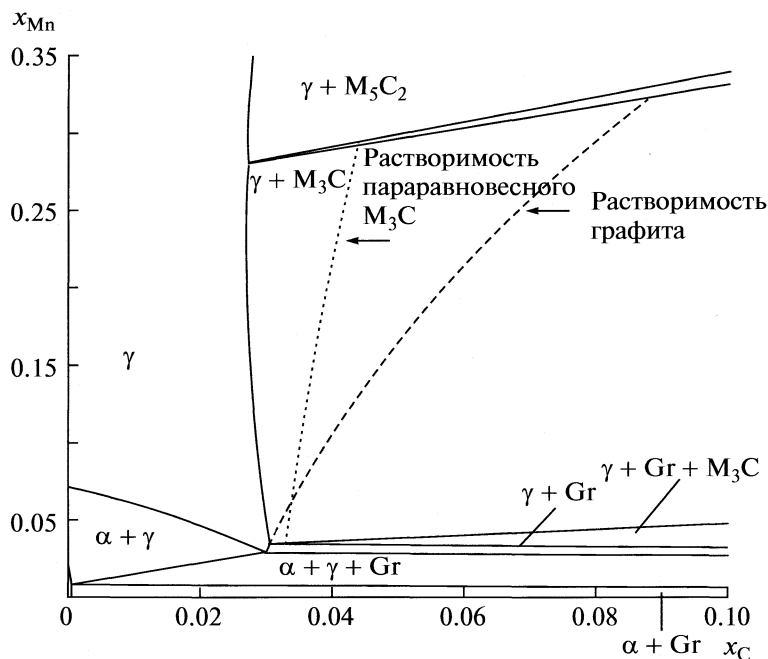


Рис. 2. Рассчитанный участок изотермического (973 К) сечения диаграммы состояния системы Fe–Mn–C.

При температурах ~ 873 К, соответствующих наиболее интенсивному протеканию процесса “самопроизвольного превращения металла в порошок”, диффузионные подвижности элементов внедрения и замещения в сплавах железа суще-

ственно различаются. Поэтому высока вероятность образования “паравравновесного” цементита, в котором отношение концентраций компонентов на металлической подрешетке Me_3C , остается таким же, как в исходном ГЦК-растворе [14]. Результаты расчета растворимостей “паравравновесного” цементита, а также графита в твердом γ -растворе системы Fe–Mn–C при $T = 873$ К, 973 К представлены на рис 1, 2. При 873 К (рис. 1) растворимости “паравравновесного” цементита и графита в ОЦК-фазе значительно превосходят этот показатель для стабильного $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_3\text{C}$, что свидетельствует о малой вероятности их формирования. Растворимости графита “паравравновесного” и стабильного цементита в ОЦК-фазе при 973 К становятся соизмеримыми при небольшом содержании марганца в сплаве (рис. 2). При этом насыщение по углероду происходит значительно раньше, что также свидетельствует о предпочтительном образовании графита по сравнению с “паравравновесной” цементитной фазой.

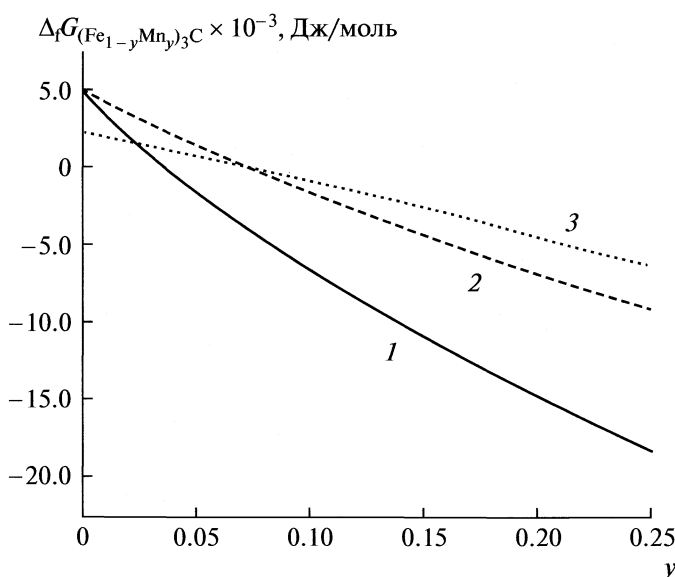


Рис. 3. Энергия Гиббса образования цементита комплексного состава $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_3\text{C}$ при 873 К из стабильных модификаций компонентов (1); из графита и твердого ОЦК-раствора состава $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y$ (2), из графита и твердого ГЦК-раствора состава $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y$ (3).

Рассчитанная для разных концентраций марганца на металлической подрешетке энергия Гиббса образования $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_3\text{C}$ из различных исходных компонентов при 873 и 973 К показана на рис. 3, 4. Видно, что энергия Гиббса образования цементита из элементов становится отрицательной при содержаниях марганца в сплавах Fe–Mn $y_{\text{Mn}} \sim 0.035$ ($\sim 3.5\%$ Mn) и $y_{\text{Mn}} \sim 0.01$ ($\sim 1.0\%$ Mn) при $T = 873$ и 973 К соответственно. При $y_{\text{Mn}} \sim 0.065$ ($\sim 6.5\%$ Mn), и $y_{\text{Mn}} \sim 0.03$ ($\sim 3.0\%$ Mn) и $T = 873, 973$ К соответственно $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_3\text{C}$ стано-

вится устойчивым относительно графита и твердого ОЦК-раствора Fe—Mn. Наконец, при достижении концентраций $y_{\text{Mn}} \sim 0.07$ (~7.0% Mn) ($T = 873$ K), и $y_{\text{Mn}} \sim 0.035$ (~3.5% Mn) ($T = 973$ K) цементит комплексного состава приобретает стабильность относительно распада с образованием γ -фазы и углерода.

Полученные результаты свидетельствуют, что при доведении концентрации марганца до 8–12%, по всей видимости, возможно создание металлических материалов на основе железа, устойчивых к разрушению в активных углеродсодержащих газовых средах. Отмеченный диапазон содержаний Mn характерен для широко распространенной группы сталей Гатфильта, которые обладают удивительной технологичностью и могут служить как материал для оборудования и устройств, работающих в контакте с газовыми средами с высокой термодинамической активностью углерода.

С целью проверки адекватности результатов выполненного расчета из карбонильного железа (99.9%) и электролитического марганца (99.8%) в электродуговой печи с водоохлаждаемым медным поддоном и нерасходуемым вольфрамовым электродом были выплавлены сплавы Fe—Mn с содержанием Mn 9.3, 10.2 и 11.5 мас. %. Полученные образцы были подвергнуты испытанию в специально созданном кварцевом реакторе, в который можно подавать газовые смеси с определенным соотношением компонентов. Экспозицию осуществляли при 873 K в течении 120 ч в токе газовой смеси CO и H₂ с общим давлением равным атмосферному и соотношением парциальных давлений (расходов) компонентов равном 1, что соответствует максимальной активности углерода в газовой фазе. Последующий анализ сплавов показал отсутствие каких-либо следов коррозии, хотя зафиксировано отложение большого количества углерода, не только на поверхности изученных образцов, но и на стенках кварцевого реактора.

Таким образом, результаты выполненных исследований свидетельствуют о возможности использования в качестве основы для создания металлических материалов на основе железа, устойчивых к разрушению в активных углеродсодержащих газовых средах легированных марганцем (8–12% Mn). Целесообразным является проведение дальнейших исследований по опробованию таких материалов непосредственно в промышленных условиях, отличающихся более высокими величинами давления и расхода газовых смесей, а также поиску путей дальнейшей стабилизации сплавов путем создания устойчивых в условиях эксплуатации защитных оксидных слоев.

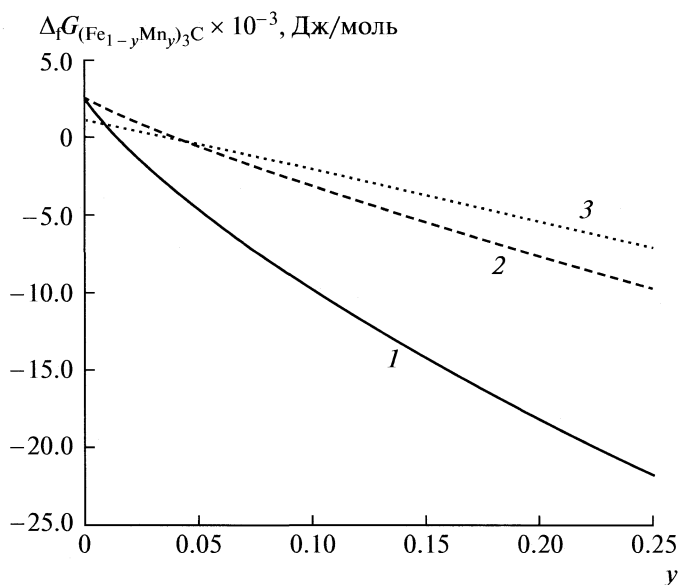


Рис. 4. Энергия Гиббса образования цементита комплексного состава $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_3\text{C}$ при 973 K из стабильных модификаций компонентов (1); из графита и твердого ОЦК-раствора состава $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y$ (2), из графита и твердого ГЦК-раствора состава $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y$ (3).

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-08-13641 офи-ц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muller-Lorenz E.M., Grabke H.J. // Mater. Corros. 1999. V. 50. P. 614.
2. Grabke H.J. // Corros. 1995. V. 51. № 9. P. 711.
3. Зайцев А.И. // Сталь. 2001. № 12. С. 60.
4. Grabke H.J. // Hochtemperaturkorros. Prozesstech., Korrosionsschutzsemin. Max Planck Institute for Iron Research. Dusseldorf. 1998. Paper 2/1–2/11.
5. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железо-углеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972, 328 с.
6. Gabriel A., Gustafson P., Ansara I.A. // Calphad. 1987. V. 11. № 2. P. 203–218.
7. Kubaschewsky O., Alcock C.B. Metallurgical Thermochemistry. Oxford: Pergamon Press, 1979. 449 p.
8. Альшевский Ю.Л., Бакланова О.Н., Зайцев А.И. и др. // Неорг. материалы. 2005. Т. 41. № 2. С. 177.
9. Sundman B., Agren J. // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. P. 297.
10. Hillert M., Jarl M. // Calphad. 1978. V. 2. № 4. P. 227.
11. Huang W. // Metall. Trans. 1990. V. 21A. № 8. P. 2115.
12. Huang W. // Calphad. 1989. V. 13. № 2. P. 243.
13. Huang W. // Scand. J. Metallurgy. 1990. V. 19. № 1. P. 26.
14. Grujicic M., Haidemenopoulos G.N. // Calphad. 1988. V. 12. № 3. P. 219.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.544.25+519.242.5

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ХРОМОМ И ВОЛЬФРАМОМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni_3Al ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2010 г. Л. А. Аркатова, Л. Н. Курина

Томский государственный университет

E-mail: larisa-arkatova@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.09.2008 г.

Исследованы модифицированные хромом и вольфрамом каталитические системы на основе интерметаллида Ni_3Al в процессе углекислотного риформинга метана. Катализаторы получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Методом рентгенофазового анализа изучен фазовый состав полученных каталитических систем. Установлено, что каталитическая активность образцов возрастает с уменьшением концентрации вводимой добавки и достигает максимального значения при введении 2 мас. % Cr и W. Методом растровой электронной микроскопии показано, что данная каталитическая система претерпевает существенные структурные изменения, влекущие за собой потерю каталитической активности во времени.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают реакции превращения метана, позволяющие получать синтез-газ с разным отношением $n(H_2)/n(CO)$ и, таким образом, расширяющие возможности эффективного использования природного газа. Один из таких процессов — углекислотная конверсия метана (УКМ), значение которой сильно возросло, в частности, в связи с повышением интереса к использованию диметилового эфира в качестве экологически чистого топлива и разработке новых методов его получения. Кроме того, получаемая в этом процессе эквимолярная смесь H_2 и CO является оптимальным сырьем для процесса гидроформилирования и более подходит для синтеза углеводородов, а сама реакция взаимодействия метана с диоксидом углерода часто рассматривается как способ переработки двух обуславливающих парниковый эффект газов и способствует созданию безотходных производств на ее основе.

В [1] было показано, что высокой активностью в процессе углекислотного риформинга метана обладает система на основе интерметаллида Ni_3Al , в незначительной степени подвергающаяся зауглероживанию. Цель представленной работы — получение катализаторов на основе Ni_3Al , промотированных добавками Cr и W.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезировали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по методике, описанной в [1, 2]. Фазовый состав образцов до и после каталитических испытаний определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu с из-

лучением CuK_{α} . Анализ фазового состава, размер областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений проведен с помощью баз данных PCPDFWIN, а также программы полного профильного анализа POWDER CELL 2.4.

Каталитическую активность в процессе углекислотной конверсии метана исследовали на проточно-каталитической установке с кварцевым реактором. Анализ продуктов выполняли на хроматографе “Хромос GX 1000.1”.

Морфологические особенности модифицированной системы Ni_3Al исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Philips 515 SEM с энергией первичного электронного пучка 30 кВ. Морфологию поверхности образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе VEGA II LMU (Чехия) и системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, интегрированного с VEGA II LMU, Oxford INCA Energy 350. Все микрофотографии снимали при высоком вакууме, с энергией первичного электронного пучка 20 кВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Углекислотная конверсия метана — сильно эндотермическая реакция, равновесные конверсии CH_4 и CO_2 в условиях атмосферного давления достигаются только при 1000–1100°C. Величина $\Delta G = 0$ при 640°C. Ниже этой температуры равновесие реакции смещено в сторону $CH_4 + CO_2$, т.е. протекает метанирование CO . При использовании катализаторов температурный диапазон протекания реакции снижается, однако на никелевых катализаторах, например, наблюдается сильное углеотложение [3]. Автор [4] считает, что

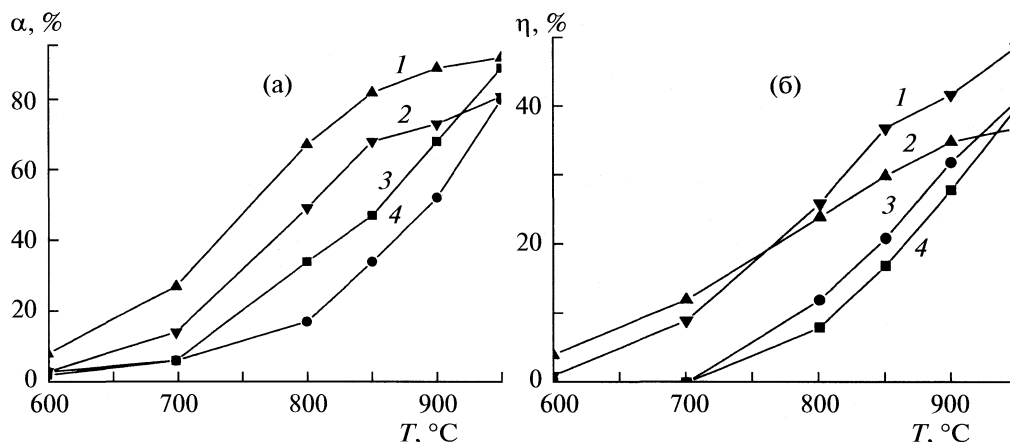


Рис. 1. Влияние температуры на конверсии (α) исходных веществ (1 – CO₂, 2 – CH₄ для Ni₃Al + 2%W; 3 – CO₂, 4 – CH₄ для Ni₃Al + 2%Cr), и на выходы (η) целевых продуктов (1 – H₂, 2 – CO для Ni₃Al + 2%W; 3 – H₂, 4 – CO для Ni₃Al + 2%Cr); 600–950 °C, $V(\text{CO}_2 + \text{CH}_4) = 100$ мл/мин, $\tau = 0.6$ с.

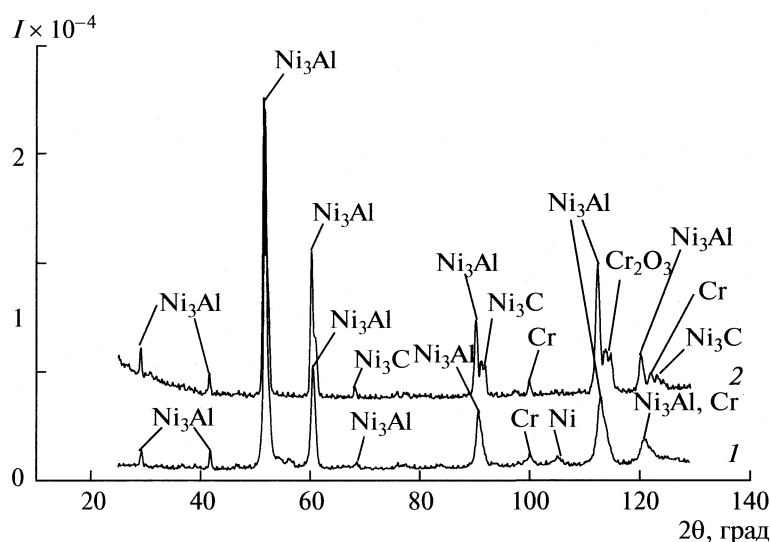


Рис. 2. Рентгенограммы образца Ni₃Al + 2%Cr; 1 – исходный, 2 – после катализа.

нежелательный процесс углетождения протекает на ансамблях из нескольких атомов никеля. Ансамбль для основной реакции содержит меньшее число атомов никеля. Поэтому для снижения отравляемости никеля полезно уменьшение размера частиц, что и было достигнуто в данной работе с применением метода синтеза катализаторов – СВС.

Результаты каталитических испытаний образцов Ni₃Al с различной концентрацией вводимой промотирующей добавки Cr и W (2, 5, 10%) при использовании исходной газовой смеси CO₂ : CH₄ в молярном соотношении 1 : 1 показали, что данные образцы имеют относительно высокую каталитическую активность. Максимальные значения конверсий: CH₄ – 80%, CO₂ – 89% для катализатора с добавкой 2% Cr. Для катализатора с

добавкой 2% W эти значения составляют 81 и 92% соответственно. Выходы целевых продуктов указанных катализаторов близки и составляют ~37–40% по CO и 41–47% по H₂ (рис. 1).

Катализаторы, содержащие по 5 и 10% Cr и W, показали меньшие конверсии, в пределах 40–47%.

Методом РФА образцов катализаторов, промотированных 2% Cr (рис. 2), показано, что в исходном образце наряду с Ni₃Al наблюдается фаза Cr и незначительное количество Ni. После катализа фаза Ni исчезает, и появляются фазы Ni₃C и Cr₂O₃. Последовательное увеличение количества вводимого промотора до 5 и 10% приводит к увеличению относительной интенсивности пиков Cr, а после катализа на образце с 10% Cr наряду с карбидом Ni₃C образуется фаза Cr₃C₂, т.е. в ре-

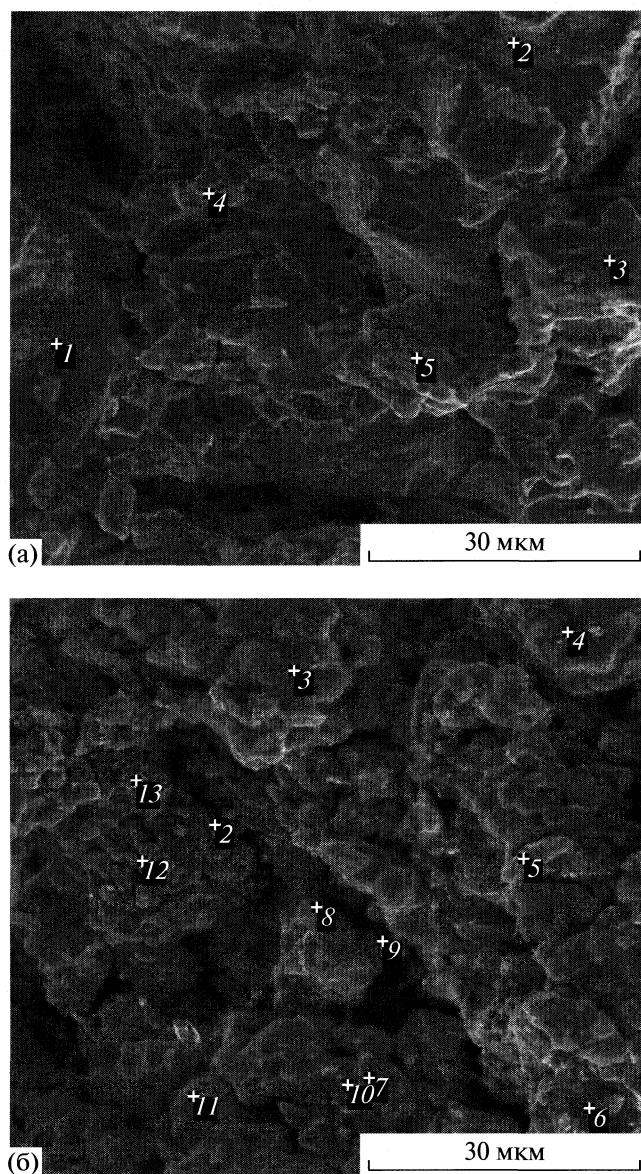


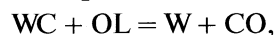
Рис. 3. Микрофотографии катализатора $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\% \text{Cr}$ до (а) и после (б) каталитических испытаний в процессе углекислотной конверсии метана; условия процесса см. рис. 1.

зультате катализа происходит карбидизация образцов, однако, не обнаружено рефлексов, характерных для углерода, который мог бы дезактивировать катализатор.

РФА образца катализатора, модифицированного вольфрамом, показал до испытаний в процессе УКМ наличие фаз Ni_3Al — 94%, NiAl — 5%, W — 1%. Таким образом, основной фазой является алюминид никеля с вкрапленными ансамблями вводимого промотора, вольфрама, не вступающего в химическое взаимодействие с остальными компонентами катализатора. После каталитических испытаний фазовый состав изменился не-

значительно: Ni_3Al — 99%, NiAl — следы, W — следы, WC — 1%, т.е. как и в предыдущем случае, произошла карбидизация катализатора. Однако следует отметить, что карбид вольфрама может быть катализатором процесса конверсии метана в синтез-газ [5] в паровой, углекислотной конверсиях и парциальном окислении.

Карбиды Mo_2C и WC , синтезированные обработкой оксидов смесью $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, показали высокую каталитическую эффективность. Однако при нормальном давлении карбиды дезактивируются вследствие окисления в оксиды MO_2 . При 0.8 МПа карбиды стабильны, их активность не снижалась в течение 72 ч эксперимента. Активность карбидов при 850–950°C была не ниже активности нанесенных Ir- и Ru-катализаторов. В этих условиях, по данным электронной микроскопии, углерод не образуется. Скорость дезактивации карбида отражает силу окислителя: $\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O} \approx \text{CO}_2$. Процессы превращения карбидов в среде $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ могут протекать по окислительно-восстановительному механизму:



где L — решетка.

Методом растровой электронной микроскопии выявлена морфология образцов катализаторов до и после каталитических испытаний в процессе УКМ (рис. 3, 4). Свежеприготовленный образец имеет относительно гладкую поверхность, типичную для сколов сплавов. Наблюдается незначительное количество пор со средним диаметром 1–4 мкм, а также выступы неправильной и сферической формы размером 2–5 мкм. При детальном изучении можно обнаружить значительное количество вкраплений миндалевидной формы размером в среднем 200–500 нм. При этом элементный анализ поверхности, выполненный методом РЭМ с энергодисперсионной приставкой (табл.1), подтверждает наличие хрома в диапазоне концентраций 3.4–5.3 мас. %.

В некоторых точках (3 и 4, рис. 3) наблюдается соотношение элементов $\text{Ni}:\text{Al} = 5.6$, близкое к стехиометрическому в Ni_3Al , равному 6.56; в других точках (1 и 5, рис. 3) поверхность обогащена никелем. Наличие некоторого количества кислорода может свидетельствовать о незначительном окислении образцов при хранении на воздухе. После проведения УКМ поверхность преобразуется следующим образом: некоторая часть (~20–30%) остается без явно выраженных изменений, однако очевидным представляется образование новых фаз в виде мелких кристаллитов (0.1–0.3 мкм), а также структур, близких к глобулярным (1–4 мкм). Кроме того, поверхность покрыта достаточно крупными и гладкими новообразованиями неправильной формы с размерами 5–15 мкм. В соот-

ветствии с методом рентгеновской дифракции, а также, учитывая данные [6] и элементного анализа (табл. 2), можно предположить, что мелким разрозненным кристаллитам соответствует Cr_2O_3 (рис. 3б, точки 1, 3, 6, 8, 9), а наиболее плотным, массивным — Ni_3C (рис. 3б, точки 2, 9, 12, 13).

Следует отметить, что после катализа распределение элементов на поверхности катализатора сильно изменилось — появились участки с отсутствием хрома, что свидетельствует о его мобильности в ходе каталитического акта, а соотношение $\text{Ni}:\text{Al}$ на наиболее обогащенных никелем участках достигает только 32.2 по сравнению с 35.8 для исходного катализатора, т.е. в ходе процесса вполне вероятно миграция никеля. Метод РЭМ подтвердил отсутствие каких-либо углеродных волокон, нитей и дендритов. Таким образом, в данном случае дезактивация возможна вследствие блокировки активной поверхности катализатора преимущественно фазами оксида и карбидов металлов.

Интересные результаты для катализаторов, промотированных вольфрамом, получены методом РЭМ. Поверхность практически не имеет пор и представляет собой типичный скол сплава с незначительными шероховатостями. В точках 4 и 6 на рис. 4а наблюдаются участки с высоким содержанием вольфрама (до 76.3 мас. %), тем не менее, в точках 1, 2, 3, 7 W практически отсутствует, т.е., в отличие от Cr, который равномерно распределен на поверхности катализатора, вольфрам наблюдается намного реже и локализован только фрагментарно. После каталитических испытаний поверхность значительно изменилась. На микрофотографии отчетливо видны глобулярные структуры (рис. 4б), экранирующие значительную часть поверхности катализатора. Ярко светящиеся фрагменты (верхняя часть фотографии рис. 4б) являются токопроводящими системами. Наиболее вероятно, что это — оксиды вольфрама (WO_2 , W_2O_3), хотя данные фазы и не фиксируются методом РФА, возможно, вследствие малого их количества.

Однако, согласно элементному анализу (табл. 3), достаточно часто, а именно, в точках 1, 2, 5, 6 наблюдается значительное количество кислорода, что может свидетельствовать об окислении катализатора. Данные образования (оксиды и продукты уплотнения) не совсем равномерно распределены по поверхности — сосуществуют разные участки с повышенным и пониженным содержанием. Например, в точках 5, 6 (рис. 4б) наблюдается повышенное содержание кислорода до 22.79 мас. %, а в точках 4, 5, 6 — повышенное содержание углерода (до 5.8 мас. %). Размеры глобул относительно невелики от 0.16 до 1 мкм. Образуется мозаика из участков, покрытых и непокрытых коксом. В це-

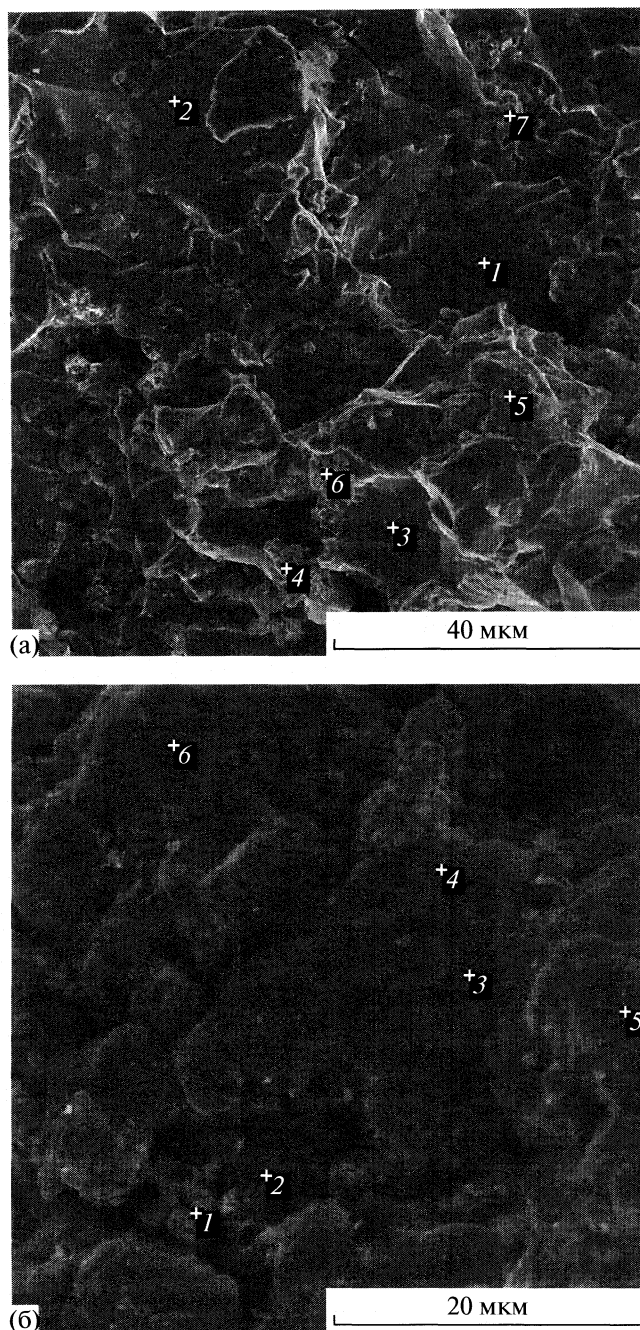


Рис. 4. Микрофотографии катализатора $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\%\text{W}$ до (а) и после (б) каталитических испытаний в процессе углекислотной конверсии метана; условия процесса см. рис. 1.

лом доступная поверхность уменьшается вследствие блокировки, что может служить одной из причин частичной дезактивации катализатора.

На основании проведенных каталитических испытаний, учитывая термодинамическую вероятность протекания побочных реакций, можно предположить, что понижение выхода целевых продуктов на катализаторе, промотированном Cr,

Таблица 1. Элементный анализ исходного катализатора $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\%\text{Cr}$, выполненный методом РЭМ с энергодисперсионной приставкой (мас. %)

Номер точки	O	Al	Cr	Ni
1	0.83	2.58	4.29	92.30
2	15.93	19.85	4.82	54.19
3		14.37	3.43	78.06
4	1.96	14.18	3.59	73.31
5	1.09	4.32	5.32	89.27

Таблица 2. Элементный анализ катализатора $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\%\text{Cr}$, выполненный методом РЭМ с энергодисперсионной приставкой после каталитических испытаний в процессе углекислотной конверсии метана (мас. %)

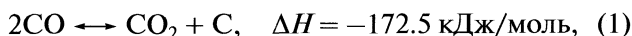
Номер точки	C	O	Al	Cr	Ni
1	4.19	15.57	14.77	0.72	64.75
2	3.75	3.05	3.31	0.59	89.29
3		16.83	24.81	1.62	56.74
4		4.86	14.41	12.93	67.80
5		8.57	11.46	4.05	75.92
6		21.98	18.44	18.14	41.43
7		5.19	6.01	7.53	81.27
8		15.57	18.52	3.70	62.21
9	6.44	21.30	23.25	3.19	45.82
10		3.75	7.06	5.10	84.09
11		4.48	7.88	2.70	84.94
12	4.29	5.54	4.07		86.09
13	4.55	3.46	2.77		89.22

может быть связано с образованием побочных продуктов. На катализаторе, промотированном хромом, наблюдается равномерное распределение промотора по поверхности, что, с одной стороны, благоприятно, так как увеличивает дисперсность активного компонента, а с другой стороны, сам промотор окисляется и карбидизируется, что влечет потерю каталитической активности во времени. При введении вольфрама карбид тоже образуется, однако он сам является катализатором основного процесса, следовательно, это — благоприятный фактор для разработки катализатора во времени.

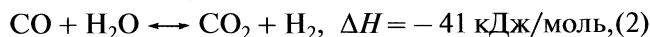
Тем не менее, это является недостатком. Вследствие диффузионного характера метода СВС вольфрам распределен только фрагментарно, т.е. активный карбид вольфрама также образуется только в малых количествах, и было бы перспективным стабилизировать его распределение более равномерно для увеличения каталитической активности и стабильности. Рост конверсий CH_4 и CO_2 и выходов CO и H_2 на промотированном хромом катализаторе происходит более плавно, а при промотировании вольфрамом наблюдается резкий скачок в интервале температур до 850°C с дальнейшим плавным увеличением в соответствии с реакцией углекислотной конверсии метана.

После 850°C наблюдаются небольшие падения выходов и незначительный рост конверсий. Падение выходов продуктов может происходить вследствие реакций [7]:

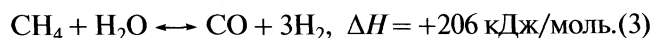
диспропорционирования (реакция Будуара):



реакции паровой конверсии CO :



или реакции



Рост конверсий исходных компонентов на катализаторе, промотированном Cr , во всем интервале температур идет вследствие основной реакции. После 900°C наблюдается незначительное падение выходов CO и H_2 вследствие реакций (1)–(3).

Согласно диаграмме состояния $\text{Cr}-\text{C}$ [8], карбиды хрома образуются при температуре выше 1500°C , но в процессе углекислотной конверсии метана с учетом наличия катализатора эта температура может быть существенно снижена. Данные РФА катализаторов, обработанных метан-углекислотной смесью, подтверждают наличие на поверхности катализаторов фаз Ni_3C и Cr_2O_3 .

Из проведенных исследований видно, что из серии синтезированных интерметаллидов на основе Ni_3Al , промотированных Cr и W , максимальную каталитическую активность проявила система $\text{Ni}_3\text{Al} + 2\%\text{W}$. С увеличением концентрации вводимой добавки каталитическая активность во всех исследованных системах понижается. Согласно РФА, падение каталитической активности образцов, промотированных Cr , обуславливается окислением фазы Cr до Cr_2O_3 . Для образцов, промотированных вольфрамом, также характерно образование карбида, но этот эффект положителен вследствие каталитической активности карбида W в процессе УКМ.

Авторы выражают глубокую благодарность Ю.С. Найбороденко, Н.Г. Касацкому, Н.Н. Голобокову за помощь в синтезе катализаторов и съемку РФА.

Таблица 3. Элементный анализ катализатора Ni_3Al , модифицированного W, до (I) и после (II) каталитических испытаний в процессе углекислотной конверсии метана (мас. %), выполненный методом РЭМ с энергодисперсионной приставкой

Номер точки	O		Al		Ni		W		C
	I	II	I	II	I	II	I	II	II
1		11.17	2.41	16.23	97.59	69.50		3.10	
2		10.79	3.61	14.21	96.39	75.00			
3		3.13	14.16	4.44	80.50	92.42			
4	7.22	8.33	3.26	12.43	13.23	72.13	76.30	1.92	5.19
5		20.20	5.75	44.76	49.52	27.10	1.51	2.16	5.78
6	4.38	22.79	2.50	46.64	17.48	26.20	72.70		4.37
7			12.89		87.11				
Максимум	7.22	22.79	14.16	46.64	97.59	92.42	76.30	3.10	5.78
Минимум	4.38	3.13	2.41	4.44	13.23	26.20	1.51	1.92	4.37

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. и др. //Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1403.
2. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: ТГУ, 1989. 210 с.
3. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.
4. Rostrup-Nielsen J.R. // J. Catal. 1984. V. 85. № 1. P. 31–45
5. Claridge J.B., York A.P.E., Brungs A.J. et al. // Ibid. 1998. V. 180. № 1. P. 85.
6. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1978. 646 с.
7. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. М.: Химия, 1987. 264 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 2 т/Под ред. Н.П. Лекишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 991 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.581.2:56-325/58.541.48

АДДУКТЫ СОЛЕЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

© 2010 г. Ю. М. Шапиро, А. В. Кулигина, В. И. Ничепуренко

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

E-mail: Shapiroyum1@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.01.2009 г.

Представлены систематизированные данные о реакциях нуклеофильного присоединения в кислотно-основном взаимодействии карбоновых кислот.

Нами установлено [1–3], что кислотно-основные реакции карбоновых кислот и их солей при концентрации реагентов 3–5 М протекают за счет нуклеофильного присоединения по карбоксильному углероду. Молекулярная структура аддуктов зависит от соотношения реагентов, их концентрации и свойств растворителя. Анализ литературных данных показал, что эти реакции имеют прямое отношение к химии гем-полиолов, обратимо образующихся из карбонилсодержащих ве-

ществ. В настоящей работе нами проведено обобщение новых данных с целью получения промежуточных стадий кислотно-основных реакций карбоновых кислот, что имеет прямое отношение к биологическим процессам, в которых карбоновые кислоты играют одну из важных ролей.

Исследованные нами карбоновые кислоты можно подразделить на образующие и не образующие аддуктов. К первому типу относятся бензойная кислота и ее *мета*-, *пара*-замещенные, фуран-

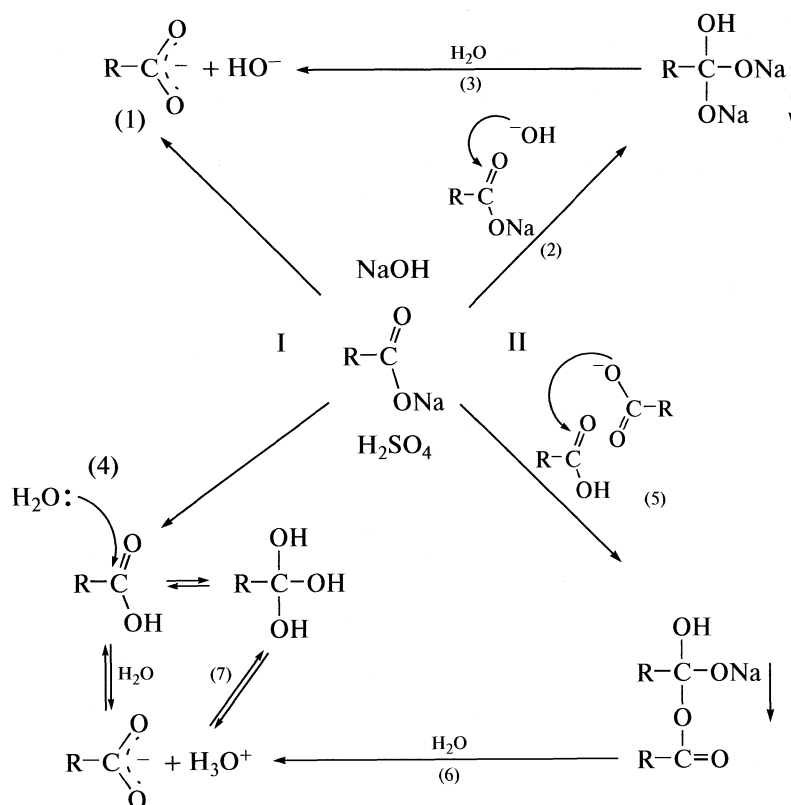


Схема образования продуктов взаимодействия ацилата натрия со щелочью и минеральной кислотой в разбавленных (I) и концентрированных (II) водных растворах.

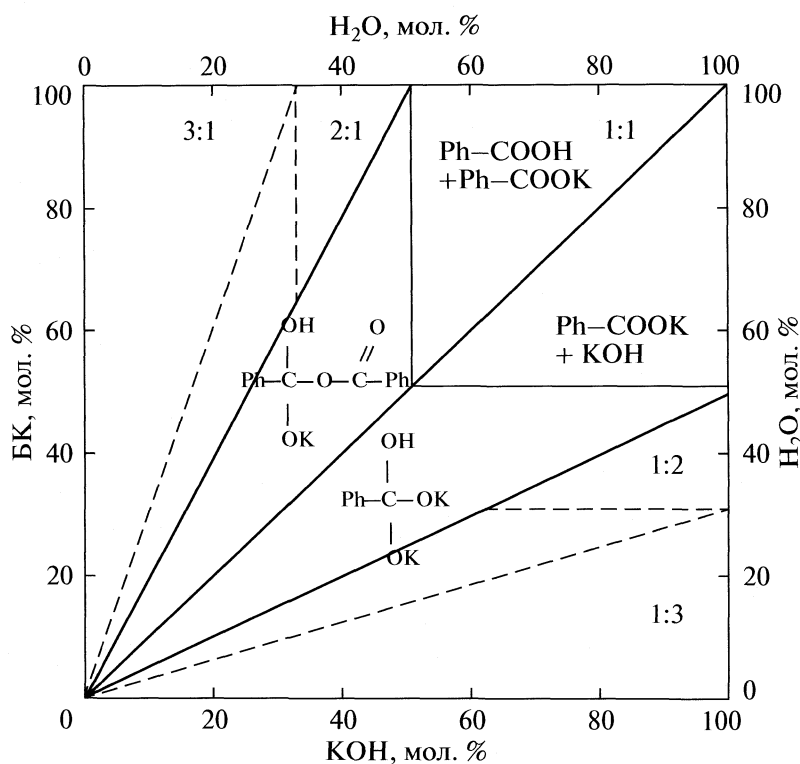


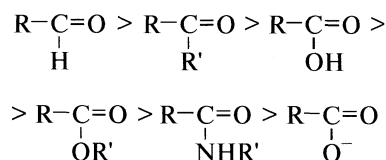
Рис. 1. Четырехугольная диаграмма продуктов взаимодействия бензойной кислоты (БК) и щелочи при различной концентрации в воде.

карбоновые, коричная, фурилакриловая, сорбиновая, фенилуксусная кислоты. Из числа алифатических в таких реакциях участвуют высокомолекулярные кислоты, начиная с C_8 . Не получено продуктов присоединения низших кислот алифатического ряда. Не образует аддуктов салициловая кислота, что соответствует особенности свойств производных бензойной кислоты с заместителями в *орто*-положении цикла.

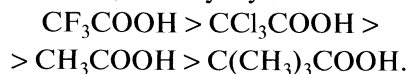
На примере бензойной кислоты нами сведены в общую схему реакции солей карбоновых кислот, протекающие при взаимодействии со щелочью и минеральной кислотой в условиях низких (I) и высоких (II) концентраций. Если 3–5 М раствор бензоата натрия смешать со щелочью той же концентрации, смесь затвердевает в результате выпадения в осадок динатриевой соли ортобензойной кислоты (реакция (2)). При медленном прилипании 3–5 М серной кислоты к бензоату натрия в осадок выпадает аддукт карбоновой кислоты и ее соли (реакция (5)). Структуры этих веществ нами доказаны современными методами [1–3]. В избытке воды аддукты распадаются до более простых компонентов за счет конкурентного участия воды в нуклеофильном процессе (реакции (3), (6)).

С помощью меченного кислорода установлено [4], что вода обратимо гидратирует группу $C=O$.

Изотоп кислорода переходит из растворителя в растворенное вещество и обратно до равновесного количества. Скорость обмена изменяется от альдегида к карбоксианиону в последовательности:



Электроноакцепторные группы R ускоряют обмен кислорода, а донорные — замедляют, как показано для замещенных уксусной кислоты.



Механизм кислородного обмена обсуждался многими исследователями. Один из наиболее вероятных вариантов — нуклеофильное присоединение по карбонильному углероду. Это подтверждают выявленные нами факты образования описанных аддуктов, а также изменение величины pK_a карбоновых кислот под влиянием структурных групп. Есть основание считать, что обмен кислорода и диссоциация карбоновых кислот — взаимосвязанные процессы. Механизм может быть представлен через промежуточное образование ортокарбоновых кислот, распад которых воз-

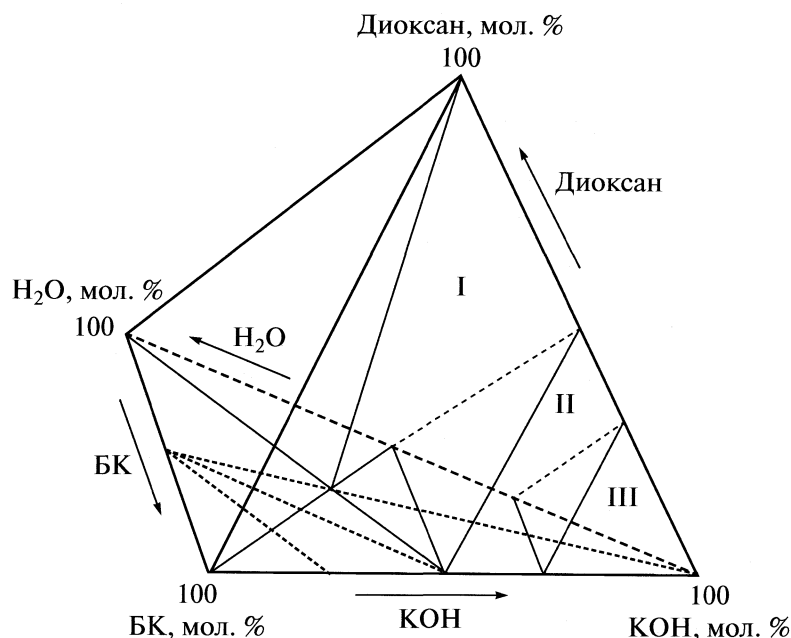
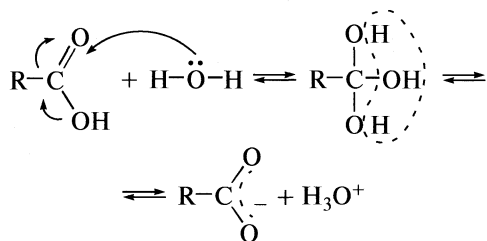


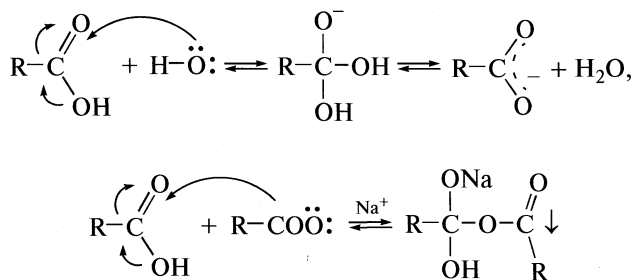
Рис. 2. Пирамидальная диаграмма для трехфазной жидкостной системы бензойная кислота–КОН–вода–диоксан; I – гомогенная зона, II – трехфазная зона, III – осадок соли.

можен в двух направлениях – координационном и ионном:



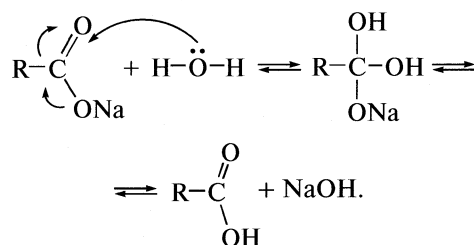
Ввиду нестабильности ортокарбоновых кислоты (как и многие гем-полиолы) не выделены из растворов, но их присутствие и функционирование подтверждаются механизмами различных реакций [1, 2].

Взаимодействие карбоксильной группы с гидроксидами и другими нуклеофилами ионного и лигандного типов по результатам наших экспериментов, вероятно, происходит по механизму нуклеофильного присоединения:



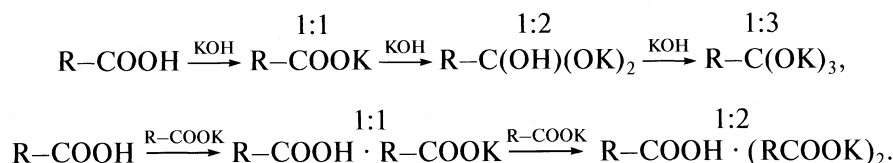
Реакции нуклеофильного присоединения имеют общий характер и отражают процессы кис-

лотно-основного взаимодействия, как для концентрированных, так и для разбавленных сред. Для примера покажем реакцию гидролиза, механизм которой хорошо объясняется также на основе нуклеофильного присоединения воды:



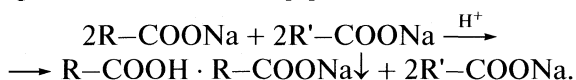
Четырехугольная и тетраэдрическая диаграммы (рис. 1, 2) объединяют реакции нуклеофильного присоединения как разновидность кислотно-основного взаимодействия, близкого к теоретическим положениям Льюиса, и позволяют отразить влияние сложного растворителя. Для построения диаграмм нами использованы концентрации в мол. %. Так, для образования дикалийортобензоата необходимо соотношение бензойной кислоты и щелочи 1:2 или 50 и 100 мол. %.

В зависимости от мольного соотношения реагентов (одним из которых является вода) процесс ведет к образованию аддуктов кислота:щелочь и кислота:соль:



Диагональ на диаграмме (рис. 1) фиксирует образование бензоата калия (бензойная кислота:щелочь 1:1). От правого верхнего угла в обе стороны располагаются реакционные смеси с разным мольным соотношением реагентов кислота:основание. Недостаток воды стимулирует нуклеофильную атаку гидроксила или бензоат-иона, а ее избыток дает преимущество в такой атаке для самой воды (на схеме реакции (1), (3), (4), (6), (7)).

Взаимосвязь процесса образования аддуктов и кислотно-основного взаимодействия подтверждается экспериментами со смесью солей карбоновых кислот. Из бинарной смеси при медленном добавлении 3–5М серной кислоты в осадок выпадают аддукты состава карбоновая кислота:соль с сопряженным анионом [5]:



В этой реакции проявляется зависимость $pK_a + pK_b = 14$. Чем слабее кислота, тем сильнее ее соль как основание. В смеси кислот, где $pK_{a_1} > pK_{a_2}$, естественна зависимость для солей $pK_{b_1} < pK_{b_2}$. В осадок из солевого раствора выпадает более слабая кислота в комплексе с более сильным основанием, т.е. ее солью ($pK_{a_2} + pK_{b_2}$).

Подобные аддукты (малоизученные) известны в промышленности. В нефтехимии известен асидол-мылонафт, представляющий аддукт нафтенной кислоты и мылонафта. В мыловаренной промышленности “кислые мыла” состава $\text{RCO-OH} \cdot \text{RCOONa}$ образуются при гидролизе солей жирных кислот. Эти продукты по химическому составу, видимо, также являются аддуктами кислот и сопряженных солей, что указывает на одну из новых возможностей разделения сложных смесей на индивидуальные компоненты в промышленном масштабе.

Пирамидальная тетраэдрическая диаграмма (рис. 2) позволяет включить данные по влиянию среды на образование и агрегатное состояние продуктов реакции. В нашем случае отражено влияние примеси диоксана на кислотно-основной процесс (описанный в [6]). В основание пирамиды помещена треугольная диаграмма образования продуктов кислотно-основного взаимо-

действия в воде. За точку отсчета взята область 50 мол. % бензойной кислоты (БК), от которой проведены системные линии для случаев БК:KOH 2:1, 1:1, 1:2. В зависимости от количества воды образуются и выпадают в осадок аддукты соль–кислота или ортосоль. На примере трехфазных жидкостных систем нами показано, что при определенных соотношениях компонентов образуются структурные ассоциаты по типу жидких кристаллов, формирующие изолированные фазы. Нами описана подобная система с уникальными свойствами трехфазной жидкокристаллической системы, структура которой может быть представлена как ассоциативный аналог краун-эфира. На данной диаграмме наглядно проявляются зоны разного агрегатного состояния системы. Указаны зоны, зависящие от концентрации бензоата калия, гидрооксида калия и растворителей – воды и диоксана (I–III).

В водно-диоксановой реакционной смеси наблюдаются три варианта состояния системы: при малом содержании диоксана смесь гомогенная, при эквивалентном количестве диоксана образуется трехфазная жидкостная система, причем, средняя фаза включает дикалийортобензоат, дающий с тимолфталейном синюю окраску (структура ассоциативного аналога краун-эфира). При избытке диоксана происходит высаливание аддукта в обильный осадок.

Изложенные данные имеют значение для дальнейшего исследования свойств карбоновых кислот, установления механизмов превращений, связанных с получением новых типов продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапиро Ю.М. // Успехи химии. 1991. Т. 60. №. 9. С. 2020.
2. Шапиро Ю.М. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 3. С. 453.
3. Шапиро Ю.М., Варламов С.В. // Там же. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 301.
4. Миклухин Г.П. Изотопы в органической химии. Киев: АН УССР, 1961. С. 314.
5. Шапиро Ю.М., Кулигина А.В. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 68. № 10. С. 1746.
6. Шапиро Ю.М., Ничепуренко В.И., Кулигина А.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. №. 5. С. 856.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

РЕОЛОГИЯ РАСТВОРОВ ТРИМЕТИЛСИЛОКСИСИЛСЕСКВИОКСАНОВ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ

© 2010 г. В. И. Коваленко*, И. И. Скороходов*, Б. В. Молчанов*,
А. А. Савицкий*, В. В. Беляев**

*Российский научный центр “Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии элементоорганических соединений”, Москва

**Московский государственный областной университет

E-mail: chteos@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.12.2007 г.

Методом вискозиметрии исследованы свойства растворов MQ-полимера в ПДМС-эластомере (полидиметилсилоксане) в диапазоне температур 266.7–351.1 К. По изотермам вязкости и плотности установлено, что исследуемые растворы относятся к системам, вязкость которых является функцией свободного флуктуационного объема входящих в ее состав компонентов. Отмечено, что вязкость такой системы хорошо описывается уравнением Фулчера–Таммана. Сделан вывод, что эти особенности растворов обеспечивают более высокие механические и термические свойства вулканизатов на их основе по сравнению с вулканизатами ПДМС.

Органосилоксановые эластомеры — каучуки и резины на их основе — принадлежат к числу наиболее интересных и широко используемых синтетических полимеров. Высокая термическая стойкость, работоспособность в интервале температур 183–543 К (кратковременно до 573 К), стойкость к действию кислорода и озона при повышенных температурах и радиационная стойкость обеспечивают разностороннее их применение [1].

Одной из отличительных особенностей органосилоксановых резин (вулканизатов) являются малые силы межмолекулярного взаимодействия, обуславливающие низкую прочность ненаполненных систем при растяжении. Этот недостаток может быть частично устранен за счет введения неорганических наполнителей. В результате происходит значительное изменение надмолекулярной структуры и увеличение когезионной энергии системы [2]. Другим методом увеличения прочности систем при растяжении является введение триметилсилоксисилсесквиоксанов MQ-структуры ($M = (CH_3)_3SiO_{0.5}$, $Q = SiO_2$) 1–40 мас. %, как в ненаполненные, так и в наполненные мелкодисперсными неорганическими наполнителями α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксановые (ПДМС) — эластомеры [3, 4]. Влияние полимеров MQ-структуры на механические свойства вулканизатов по аналогии с материалами, наполненными высокодисперсными неорганическими наполнителями, обычно связывают с увеличением когезионной энергии [5]. Глубокого изучения этого эффекта не проводилось, хотя вопрос представляет практический интерес.

Основные превращения, происходящие в молекулярном строении смесей при изменении их состава, сопровождаются изменением их реоло-

гических свойств. В данной работе изучены вязкостные свойства растворов полимеров MQ-структуры в промышленном полидиметилсилоксановом эластомере с целью изучения структуры растворов, определяющей механические свойства вулканизатов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры MQ-структуры синтезировали по методике [6].

Полученный продукт при комнатной температуре представлял собой белый порошок из частиц в форме плоских пластинок. По данным элементного анализа он содержал (%):

C — 20.98 ± 0.06 ; H — 5.06 ± 0.18 ; Si — 39.15 ± 0.2 ;
O — 34.8 (расчетное); соотношение C : Si = 1.24.
 $M \approx 1370$.

Содержание $-OC_2H_5$ (0.45%) и $-OH$ (4.4%) в MQ-полимере определялось волюмометрическим методом [7].

Молекулярно-массовое распределение полимера, определенное методом эксклюзивной хроматографии в толуольном растворе с использованием стирольных колонок “Shodex” рефрактометрического детектора, являлось достаточно широким ($M_w/M_n = 3.2$) и имело сложную форму, указывающую на наличие в составе полимера, по крайней мере двух фракций, возможно отличающихся между собой как по составу, так и по строению молекул. Такой широкий разброс по молекулярной массе MQ-полимера позволял получать более наглядные кривые изменения реологии смеси.

Для дальнейшего исследования приготовлено пять растворов полимера MQ-структуры в эла-

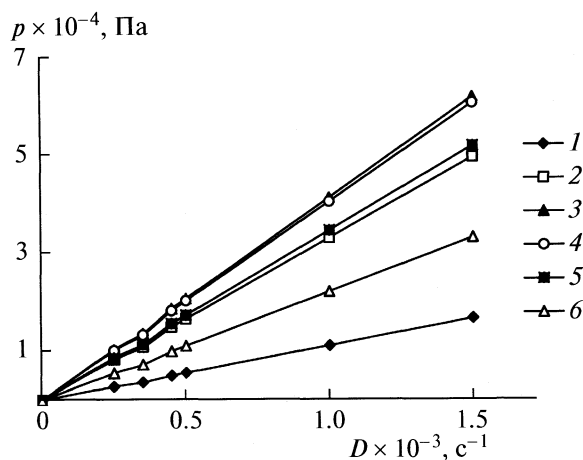


Рис. 1. Зависимости напряжения сдвига (p) от скорости сдвига (D) для смесей на основе СКТН-А и полимера MQ с содержанием MQ-полимера 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50% (6).

стомере СКТН-А (104 мм 2 /с). Наиболее концентрированный раствор (50 мас. %) готовили по методике [4], растворы с более низкой концентрацией готовили из 50% смеси, добавляя к ней нужное количество СКТН-А — эластомера. Все приготовленные образцы устойчивы при хранении и сохраняли свою стабильность в течение всего времени хранения (1 год).

Вязкость образцов измеряли на ротационном вискозиметре VT-550 фирмы “Haake” с измерительной системой “конус-плоскость” РК 12 $^\circ$, которая позволила проследить за кривыми течения образцов до градиента скорости сдвига порядка 175 с $^{-1}$ в интервале температур 288–353 К (температура поддерживалась с точностью 0.1 К). Точность измерения вязкости составляла 0.6–3%.

Запись результатов и дальнейшую обработку проводили с использованием программ TermoHaake Rheowin Jobs и TermoHaake Rheowin Data.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые течения каучука СКТН-А и композиций на его основе, а в

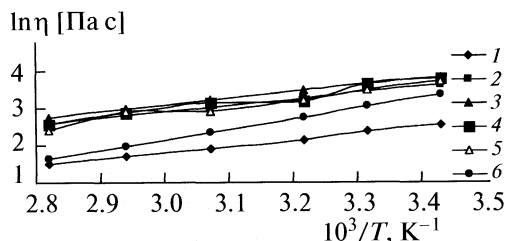


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости (η) основы СКТН-А(0) и композиций (с содержанием MQ-полимера 0–50%) в изучаемой области температур в координатах уравнения Аррениуса. Обозначения см. рис. 1.

табл. 1 — значения вязкости указанных образцов в исследуемых интервалах температур и состава. На рис. 2 видно, что при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в области до скоростей сдвига 500 с $^{-1}$ все растворы проявляют слабо выраженные псевдопластичные свойства, подобные тем, которые характерны для основы — каучука — СКТН-А. Это свидетельствует, что в растворе не образуются какие-либо новые элементы внутренней структуры, способные разрушаться под действием сравнительно небольших скоростей сдвига, а наблюдаемые небольшие отклонения кривых течения растворов от ньютоновских обусловлены теми же причинами, которые ответственны за проявление псевдопластичности при течении основы, т.е. частичным разрыванием гибких полидиметилсилоксановых цепей каучука — СКТН-А.

Температурная зависимость вязкости основы и всех композиций в изучаемой области температур достаточно хорошо подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2). По мере увеличения концентрации растворов значения энергии активации вязкого течения закономерно возрастает (табл. 1).

Концентрационные зависимости вязкости растворов при всех изучаемых температурах (изотермы вязкости) проходят через максимумы (рис. 3). Кривые описываются уравнениями второго порядка в соответствии с молекулярной теорией растворов [8].

Изотерма плотности растворов, определенная пикнометрическим методом при температуре

Таблица 1. Данные по температурной и концентрационной зависимости вязкости образцов системы полидиметилсилоксановый каучук СКТН-А и полимера MQ-состава

Образец	m , мас. %	η , Па с						E_η , кДж/моль
		288.7 К	298.7 К	307.8 К	322.3 К	336.8 К	351.1 К	
СКТН-А	0	13.23	11.11	8.99	7.08	5.60	4.61	14.22
Раствор 1	10	39.82	33.01	27.47	21.46	17.23	13.66	14.42
Раствор 2	20	48.29	41.24	34.80	26.68	20.94	16.20	14.72
Раствор 3	30	46.50	40.43	32.51	24.45	18.49	13.95	17.63
Раствор 4	40	43.59	34.54	26.45	19.49	14.82	11.51	17.95
Раствор 5	50	30.19	22.07	16.36	10.85	7.43	5.25	23.59

Обозначения: m — содержание MQ, E_η — энергия активации вязкого течения.

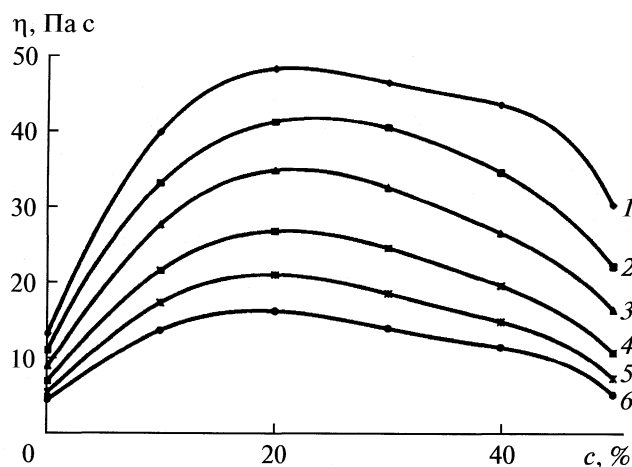


Рис. 3. Изотермы вязкости основы СКТН-А и композиций в изучаемой области концентраций при различных температурах: 288.7 (1), 298.7 (2), 307.6 (3), 322.3 (4), 336.8 (5), 351.1 К (6).

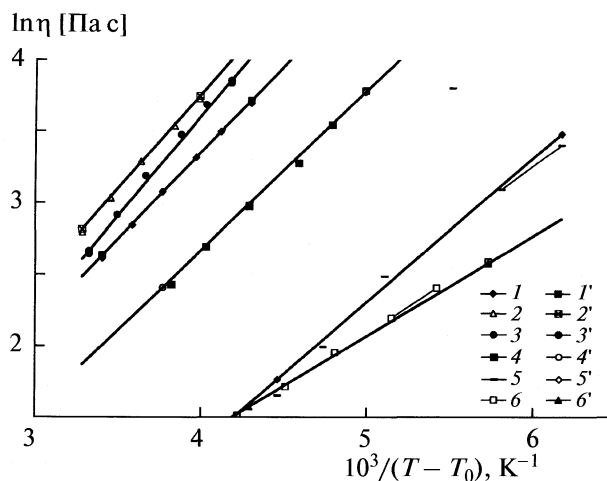


Рис. 4. Температурная зависимость вязкости (η) смесей на основе СКТН-А и полимера MQ в координатах уравнения Фулчера–Таммана: 1–6 – экспериментальные данные, 1'–6' – расчет по формуле Фулчера–Таммана. Значения коэффициентов A и B взяты из табл. 3.

294.6 К показывает, что их образование происходит либо без заметного изменения объема, либо сопровождается лишь очень незначительным отрицательным отклонением от аддитивности (табл. 2). Приведенная совокупность данных указывает, что у рассматриваемой системы каучук – СКТН-А полимер MQ-структуры вязкость является функцией свободного объема компонентов, входящих в ее состав (аналогично [9, 10]). При смешении двух жидкостей происходит изменение свободного объема олигомеров [11].

Эти соображения могут оказаться полезными для лучшего понимания причины возрастания плотности упаковки молекул каучука – СКТН-А и степени повышения уровня энергии межмолекулярного взаимодействия по мере изменения концентрации растворов в сложных системах с учетом современного состояния теории свободного объема [12].

С этой целью для всех композиций с привлечением метода Монте-Карло были рассчитаны коэффициенты уравнения Фулчера–Таммана

$$\eta = A \exp[B/(T - T_0)], \quad (1)$$

где η – вязкость (Па·с); T – температура (К); A , B – постоянные коэффициенты; T_0 – температура наи-

Таблица 2. Значения плотности системы полимер MQ каучук – СКТН-А (ρ) в диапазоне концентраций 10–50% (m – содержание полимера MQ в смеси)

m , мас. %	ρ , кг/м ³
0	988
10	993
20	972
30	983
40	1008
50	1008

меньшего свободного объема. Из табл. 3 видно, что модуль коэффициента A монотонно возрастает с увеличением концентрации растворов, коэффициент B проходит через максимум в области, в которой вязкость композиций достигает максимальных значений (рис. 3), а величина T_0 , в той же области проходит через максимум.

Характеристическую температуру T_0 можно рассчитать как температуру стеклования полимеров. Расчетное значение этого параметра для каучука СКТН-А достаточно хорошо согласуется с величинами температуры стеклования полимеров (150 К), приводимых в [13], и расчетами по [14].

На рис. 4 полученные данные представлены в координатах уравнения Фулчера–Таммана. Видно, что эти уравнения адекватно передают найденные зависимости вязкости композиций от температуры. Это позволяет использовать указанные коэффициенты для расчета энергии активации вязкого течения и свободного объема в исследованных образцах. Как и в [15], расчеты энергии активации вязкого течения по Фулчеру–Тамману (FT) проводили по формуле

$$E_{\eta FT} = R \partial \ln \eta / \partial T^{-1} = RBT^2/(T - T_0)^2, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная [15], а расчеты свободного флуктуационного объема делаются по формуле $V_{\eta FT} = (T - T_0)/B$.

Часть полученных при этих расчетах результатов представлена в табл. 3. Величины энергии активации вязкого течения, найденные указанным выше способом из уравнения Фулчера–Таммана (1), монотонно снижаются при возрастании температуры в соответствии с формулой (2). Значения $E_{\eta FT}$ для 298 К, как видно из сопоставления соответствующих данных в табл. 1 и 3, оказались достаточно близки к значениям, вычисленным

Таблица 3. Расчетные значения коэффициентов уравнения Фулчера–Таммана и структурных параметров композиций системы полидиметилсилоксановый каучук СКТН-А и полимера MQ-состава ($V_{\text{нГТ}}$ — свободный объем)

Образец	m , мас. %	Коэффициенты (1)			$E_{\text{нГТ}}$, кДж/моль	$V_{\text{нГТ}}$		
		$-\ln A$	B	T_0 , К		288.7 К	298.2 К	307.8 К
СКТН-А	0	1.34462	686.02	159.1	14.96	0.255	0.268	0.283
Раствор 1	10	1.41342	1195.35	217.78	14.96	0.196	0.203	0.212
Раствор 2	20	1.55698	1325.55	226.55	15.45	0.183	0.190	0.198
Раствор 3	30	2.08852	1431.38	224.35	16.99	0.168	0.174	0.181
Раствор 4	40	2.74823	1000.09	146.93	18.50	0.163	0.172	0.182
Раствор 5	50	1.74017	1104.10	184.87	24.94	0.182	0.190	0.199

при обработке экспериментального материала в рамках теории абсолютных скоростей реакции. С ростом концентрации полимера MQ-состава они монотонно возрастают. По-видимому, в данном случае реализуется ситуация, при которой явно не превалирует ни один из механизмов вязкого течения, рассматриваемый в литературе.

Найденная доля свободного объема у каучука СКТН-А (0.255) при 288 К оказалась лежащей в пределах для силоксанов, указанных в [16], что подтверждает результаты, полученные при расчетах. Изотермы изменения свободного объема композиций в изученном диапазоне температур имеют убывающий характер, при изменении концентрации MQ-полимера от 0 до 50 свободный объем уменьшается на 23–28%, что существенно превышает погрешность расчетов (8–10%).

Принимая во внимание факт, что при образовании композиций не наблюдается заметного отклонения их плотности от закона аддитивности, а, следовательно, должен сохраняться и первоначальный свободный объем каучука СКТН-А, можно, по-видимому, отнести обнаруженную убыль свободного объема каучука СКТН-А на перераспределение в пользу полимера MQ, собственный объем которого (экстраполяция на объем в жидком состоянии), необходимый для сохранения постоянства общего свободного объема композиций, по расчетам должен составлять 37–43% от свободного флуктуационного объема каучука СКТН-А. Доля свободного объема в полимере MQ (будь он в жидком состоянии) должна иметь величину 0.100–0.140, что сопоставимо с долями свободного объема в таких соединениях, как адмантан-содержащие олигоорганосилоксаны [15].

Таким образом, на основании изложенного можно предположить, в случае полимеров MQ механическая прочность системы достигается благодаря уменьшению доли свободного объема в эластомере и вызываемого этим повышения межмолекулярного взаимодействия и потенциала внутреннего вращения звеньев вокруг силоксановых связей, аналогично [15]. Такое поведение отличается от эластомерных систем, с дисперсными твердыми частицами, механическая прочность которых повышается за счет изменения надмоле-

кулярной структуры и когезионной энергии системы. В результате улучшаются не только механические, но и теплофизические свойства эластомеров. Указанный способ улучшения свойств эластомеров и других материалов может найти применение во многих случаях.

Благодарим представительство ХААКЕ–ООО “Reolab” за предоставленное оборудование.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-81035 Бел_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. С. 74.
2. Новиков В.У., Козлов Г.В. // Пластические массы. 2004. № 8. С. 12.
3. Karstedt B.D., Charicte N.C., Waterford N.Y. // Patent USA., N 3814730. 1974, РЖХ 8С377П 1975.
4. Smith R.A., Schenectady N. Y., Waterford N.Y. // Patent USA. 4490500. 1984, РЖХ 5Т99П 1986.
5. Вайднер Р., Бланк Х., Фрей Ф., Шустер Й. // Пат РФ. 2130951. 1999, БИ № 15 1999.
6. Krouza L.A., Midland M.L. // Пат. 4529789 США 1985, РЖХ 6Т135П 1986.
7. Крешков А.П., Борк В.А. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М.: Химическая литература, 1963
8. Шахпаронов М.И. Молекулярная теория растворов. М.: Высш. школа, 1976.
9. Dunstan A.T. // Z. Phys. Chem. 1905. В. 51. S. 732.
10. Панченко Г.М. Теория вязкости жидкостей. М.: Гостоптехиздат, 1947.
11. Mc. Leod D.B. // Trans. Farad. Soc. 1823. V. 19. P. 17.
12. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
13. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
14. Аскадский А.А., Матвеев Ю.А. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
15. Лавыгин И.А., Скороходов И.И., Соболевская Л.В. и др. // Пласт. массы, 1984. № 12. С. 14.
16. Quadrat O., Kroup J. // Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1975. V. 40. N 10. P. 2976.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 537.531:535.3+539.194+543.422.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ГЕКСАФТОРБЕНЗОЛА И ПЕНТАФТОРБЕНЗОЛА МЕТОДОМ УЛЬТРАМЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИИ

© 2010 г. Н. В. Давыдова, В. Д. Юматов

Научно-исследовательский институт химии антиоксидантов
Новосибирского государственного педагогического университета

E-mail: chemistry@ngs.ru, kuzia7377@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.09.2008 г.

Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссии исследовано электронное строение молекул гексафторбензола и пентафторбензола. Получены FK_{α} - и $СК_{\alpha}$ -спектры этих соединений в газовой фазе. Проведены квантово-химические расчеты на уровне RHF/STO-6G//6-31G, по результатам которых построены теоретические спектры. Показано, что высшие занятые орбитали молекул состоят преимущественно из $2p_{\pi}$ -АО углерода, вклад орбиталей фтора невелик, взаимодействие π -типа происходит в основном по более глубоким валентным орбиталям.

В работах [1–4] нами изучалось электронное строение ряда фторзамещенных бензолов методом ультрамягкой рентгеновской эмиссии. Квантово-химические расчеты, на основании которых синтезировались теоретические спектры, как правило, носили полуэмпирический характер и проведены только для двух молекул — C_6H_5F и C_6F_6 . Наиболее детально изучалось электронное строение молекулы фторбензола, для которой был сделан вывод о малом вкладе $F2p_{\pi}$ -АО ($2p_{\pi}$ -АО перпендикулярны плоскости фенильного кольца) в высшие занятые МО (ВЗМО), а основное взаимодействие между $C2p_{\pi}$ - и $F2p_{\pi}$ -АО происходит по более глубоким валентным орбиталям [4].

Цель настоящей работы — исследование π -взаимодействия во фторфенильных молекулах с высоким числом атомов фтора (C_6F_6 и C_6HF_5) методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химическими *ab initio* расчетами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские спектры ультрадлинноволнового диапазона получены на спектрометре “Стеарат” (разработка Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН). В качестве диспергирующего элемента, для съемки FK_{α} -спектров использован кристалл слюды в плоскости спайности ($2d = 1.99$ нм) [5], а для $СК_{\alpha}$ -спектров — кристалл бифталата аммония ($2d = 5.24$ нм) [6]. Поскольку спектр углерода сильно искажен вследствие неравномерной эффективности отражения от кристалла-анализатора, его подвергали исправлению по методике, описанной в [7, 8].

Разрешение, полученное на данном спектрометре, не хуже, чем на уникальном спектрометре, диспергирующим элементом которого является дифракционная решетка (см., например, [9]). Достоинства и недостатки обоих методов получения спектров обсуждались нами в работе [10]. FK_{α} - и исправленные $СК_{\alpha}$ -спектры сглаживались по методике Савитского–Голлея (программа Origin 6.0). Параметры сглаживания подбирались на основании рекомендаций по обработке спектров, предложенной авторами [11]. Более подробно методика съемки и обработки спектров изложена в ряде наших работ (см., например, [7, 8, 10, 12]). Методика построения теоретических спектров рассмотрена, например, в [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гексафторбензол. Группа точечной симметрии D_{6h} . Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры (УФЭС) молекулы гексафторбензола опубликованы в [14–18]. Результаты рентгеноэлектронных исследований суммируются в банке данных [19]. Квантово-химические расчеты полуэмпирического типа представлены в работах [3] (MNDO), [17] (CNDO/S) и [18] (HAM/3). Неэмпирический расчет *ab initio* в минимальном базисе дан в [20].

Об исследовании гексафторбензола нами сообщалось в работах [1–3]. Однако спектры были получены с крайне низким соотношением сигнал/шум, а расчет, на основании которого были построены теоретические рентгеновские спектры, проводился только полуэмпирическим методом MNDO. В настоящей работе получены более совершенные экспериментальные рентгенов-

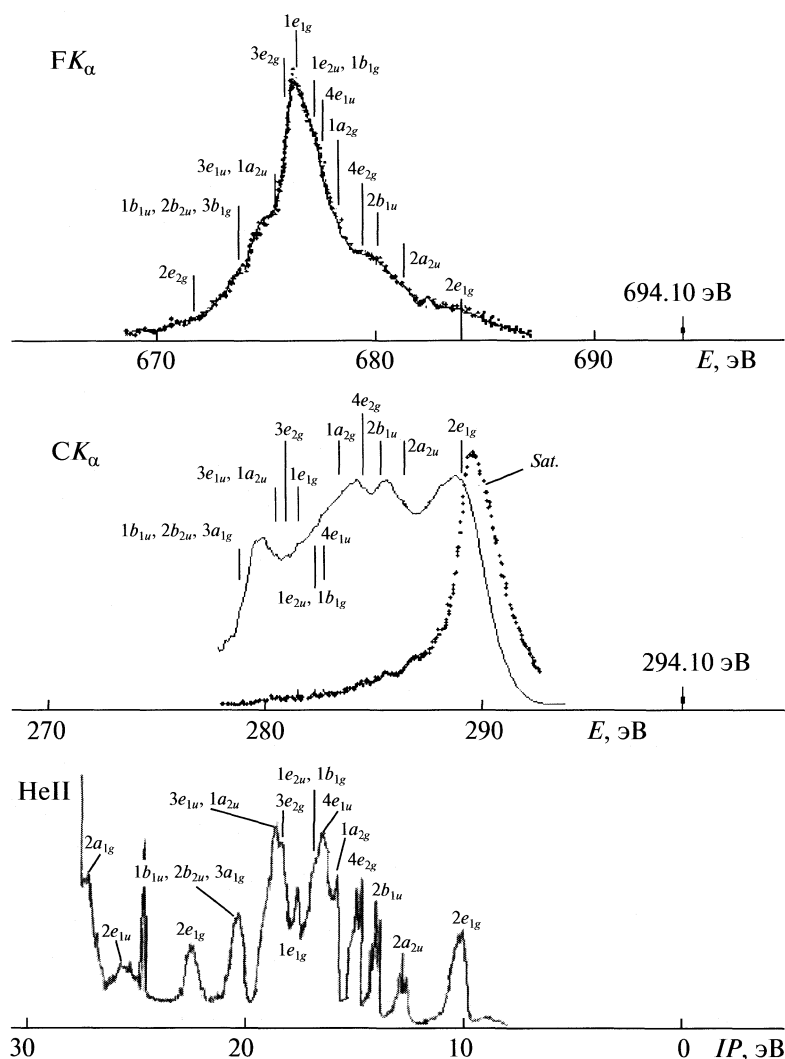


Рис. 1. Экспериментальные спектры рентгеновской эмиссии молекулы гексафторбензола; точки — эксперимент, сплошная линия — сглаженный и исправленный с учетом эффективности отражения от кристалл-анализатора спектр. Фотоэлектронный спектр HeII воспроизведен по данным [18]; *Sat.* — линия сателлитной природы, не связанная с МО.

ские спектры (FK_{α} - и CK_{α} -спектры) и проведены квантово-химические расчеты на уровне RHF/6-31G//STO-6G по программе GAMESS [21]. Используемая в настоящем исследовании программа построения теоретических спектров, дает возможность судить о величине вклада $2p$ -АО фтора и углерода в ту или иную МО, что не представлялось возможным в программах, применяемых в наших первых работах [1, 3]. Таким образом, становится явным влияние такого вклада на формирование структуры различных полос рентгеновского спектра. Кроме того, рентгеноспектральное исследование молекулы C_6F_5H целесообразней проводить, сравнивая ее с C_6F_6 и используя последнюю в качестве модельной системы.

Экспериментальные рентгеновские спектры C_6F_6 представлены на рис. 1. Здесь же дается УФ-ЭС, воспроизведенный из [18]. Его интерпретация

предложена в [18]. FK_{α} - и CK_{α} -спектры приведены к единой энергетической шкале потенциалов ионизации (IP), с использованием энергетического положения основных F1s- и Cls-уровней взятых из банка данных [19]. Поскольку экспериментальные значения энергии 1s-уровней (потенциалы ионизации) разные авторы дают отличающимися друг от друга, нами брались средние величины. Эти значения указаны на рис. 1 стрелками, как K -края поглощения. Вертикальными черточками показано энергетическое положение линий, сопоставимых с МО, формирующих рентгеновские спектры, которое определено путем привязки к УФЭС. Теоретические спектры приведены на рис. 2. Отметим некоторые основные особенности электронного строения молекулы.

Система π -связей молекулы представляет собой шесть орбиталей — $2e_{1g}$, $2a_{2u}$, $1b_{1g}$, $1e_{2u}$, $1e_{1g}$ и

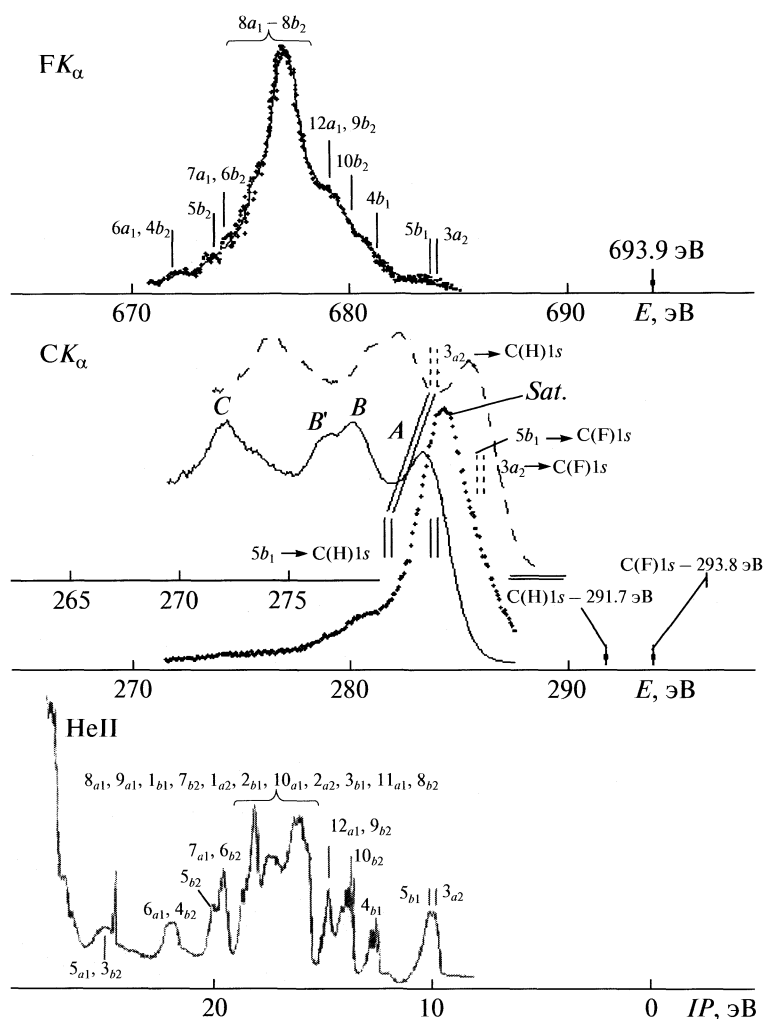


Рис. 3. Экспериментальные спектры рентгеновской эмиссии молекулы пентафторбензола. Пунктиром дан CK_{α} -спектр, при привязке которого использовался $C(H)1s$ -уровень, см. также примечание к рис. 1.

спектра вправо, в сторону больших значений энергий переходов (E) на 2.1 эВ (см. рис. 3). Различие между этими двумя способами привязки заключается в том, что в первом случае линии УФЭС будут совпадать с переходами $MO \rightarrow C(F)1s$, а во втором — с $MO \rightarrow C(H)1s$. На рис. 3 такое поведение энергетического положения линий составляющих CK_{α} -спектр иллюстрируется для двух ВЗМО — $3a_2$ и $5b_1$. Для первой привязки ($C(F)1s$) с этими полосами УФЭС совпадают переходы $3a_2 \rightarrow C(F)1s$ и $5b_1 \rightarrow C(F)1s$; для второй ($C(H)1s$) — $3a_2 \rightarrow C(H)1s$ и $5b_1 \rightarrow C(H)1s$. Теоретические рентгеновские спектры, синтезированные на базе расчета RHF/STO-6G, представлены на рис. 4.

В молекуле пентафторбензола π -система состоит из восьми МО — $3a_2$, $5b_1$, $4b_1$, $3b_1$, $2a_2$, $2b_1$, $1a_2$ и $1b_1$ (в порядке возрастания орбитальной энергии, $-\epsilon$). Орбитали симметрии a_1 и b_2 ответственны за σ -связь в плоскости фенильного кольца.

Две ВЗМО $3a_2$ и $5b_1$ сопоставимы с первой полосой УФЭС (см. рис. 3), которая при привязке совпадает с линией A CK_{α} -спектра. Согласно теоретическим исследованиям, линия A образуется в результате двух переходов $3a_2 \rightarrow C(F)1s$ и $5b_1 \rightarrow C(F)1s$ (см. рис. 3 и 4). В свою очередь, полоса A совпадает на экспериментальных спектрах с самой высокоэнергетической (шкала энергий переходов, E) линией FK_{α} -спектра, имеющей довольно низкую интенсивность (см. рис. 3). Более четко эта картина наблюдается в теоретических спектрах (см. рис. 4). Вклад $2p_{\pi}$ -АО фтора в $3a_2$ - и $5b_1$ -МО по данным расчета RHF/STO-6G составляет 34 и 26% соответственно. Связь атомов фтора с углеродами в этих орбиталях, согласно расчетным данным, как и для предшествующей молекулы C_6F_6 носит разрыхляющий характер.

Как уже отмечалось выше, использование для привязки $C(H)1s$ -уровня приводит к сдвигу CK_{α} -спектра (на рис. 3 он обозначен пунктиром). При

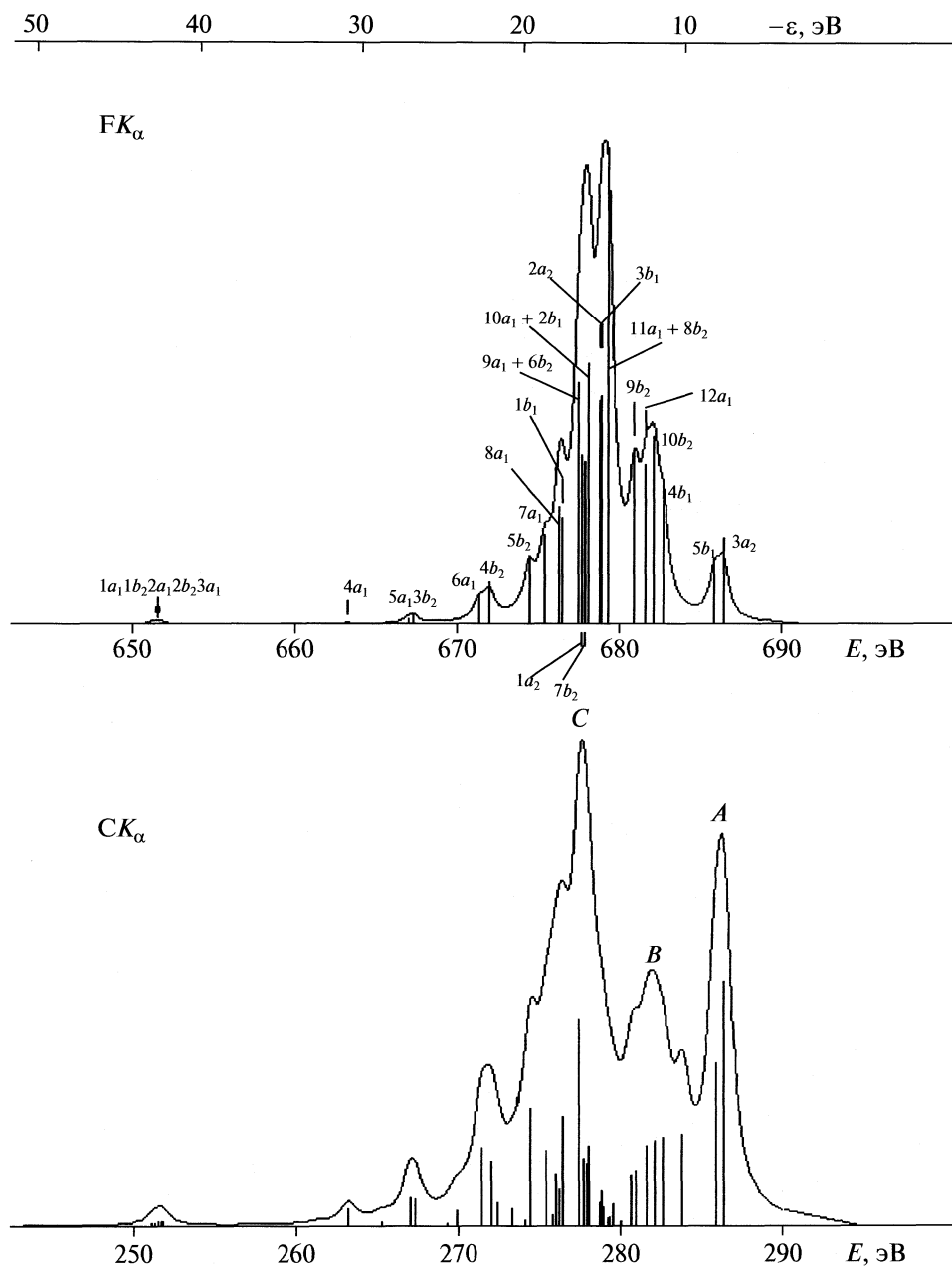


Рис. 4. Теоретические рентгеновские спектры молекулы пентафторбензола. Расчет методом RHF/STO-6G.

этом полоса УФЭС, сопоставимая с $3a_2$ - и $5b_1$ -МО, совпадает с высокоэнергетической частью максимума *B* (шкала энергий переходов, *E*) CK_α -спектра, поскольку эту часть максимума формируют переходы $3a_2 \rightarrow C(H)1s$ и $5b_1 \rightarrow C(H)1s$ (см. рис. 3 и 4).

$4b_1$ -МО входит в группу орбиталей, составляющих FK_α -спектр, в виде высокоэнергетического наплыва доминирующего максимума (см. рис. 3 и 4). В CK_α -спектре к переходам с этой группы $4b_1$ – $12a_1$ -МО на $C(F)1s$ - и $C(H)1s$ -уровни соответствуют линия *B* и наплыв *B'*. К такому заключе-

нию можно прийти, сопоставляя рентгеновские спектры с фотоэлектронным. Но наибольшее количество π -орбиталей ($3b_1$ -, $2a_2$ -, $2b_1$ -, $1a_2$ и $1b_1$ -МО) участвует в формировании самой интенсивной полосы спектра фтора. Привязка CK_α -спектра (с реализацией, как $C(F)1s$ -, так и $C(H)1s$ -уровня) к шкале потенциалов ионизации приводит к совпадению полосы *C* с линиями УФЭС, сопоставимыми с $8b_2$ – $8a_1$ -МО. Совпадение *C* с доминирующей линией и ее низкоэнергетическим наплывом FK_α -спектра, позволяет сделать вывод о высоком вкладе $F2p$ -АО в эту группу МО. $2b_1$ -,

$1a_2$ - и $1b_1$ -МО π -типа на основании квантово-химических расчетов можно охарактеризовать как связующие по отношению к взаимодействию фтора с углеродом.

И, наконец, $6b_2$ – $6a_1$ -МО формируют низкоэнергетический наплыв FK_α -спектра. В SK_α -спектре переходам с этой группы МО на $C(F)1s$ -уровень соответствует линия С.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, о том что взаимодействие между АО фтора и углерода происходит преимущественно по глубоким валентным орбиталям. Действительно, если бы вклад $F2p$ –АО в ВЗМО был высоким, то в высокоэнергетической области FK_α -спектра мы бы обнаружили максимумы значительной интенсивности совмещенными при привязке с линией А SK_α -спектра. Отметим, что использование для построения рентгеновских спектров полуэмпирического расчета MNDO дает согласие с экспериментом не хуже, чем применение неэмпирических расчетов. Об этом нами неоднократно подчеркивалось в ряде работ (см., например, [22]).

На основании рентгеноспектрального и квантово-химического рассмотрения можно прийти к выводу, что π -взаимодействие атомов фтора с атомами углерода в молекулах гекса- и пентафторбензола происходит преимущественно по глубоким валентным уровням. Такой вывод еще раз подтверждает наше предположение об отсутствии мезомерного эффекта в замещенных бензолах в рамках ВЗМО. Этот эффект, как правило, затрагивает только более глубокие валентные МО [1–4, 12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фури Г.Г., Зибарев А.В., Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. Электронная структура фторорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1988. 264 с.
2. Furin G.G., Yakobson G.G., Yumatov V.D. et al. // J. Fluorine Chem. 1985. V. 28. P. 241.
3. Окотруб А.В., Юматов В.Д., Мазалов Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 5. С. 76.
4. Юматов В.Д., Окотруб А.В., Фури Г.Г., Салахутдинов Н.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 8. С. 1454.
5. Блохин М.А., Швейцер М.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
6. Okaya Y., Pepinsky R. // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. P. 324.
7. Юматов В.Д., Окотруб А.В., Мазалов Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26, № 4. С. 59.
8. Окотруб А.В. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия высокого разрешения с использованием органических кристалл-анализаторов и анализ электронной структуры молекулярных и конденсированных соединений $2p$ -элементов: Автореферат дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 2000. 40 с.
9. Glans P., La Villa R.E., Luo Y. et al. // J. Phys. B: Atom, Molec. and Opt. Phys. 1994. V. 27. P. 3399.
10. Окотруб А.В., Юматов В.Д., Мазалов Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 2. С. 167.
11. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. С. 497–529.
12. Юматов В.Д. Ультратонкая рентгеновская спектроскопия и электронное строение в рядах простых молекул, органических и комплексных соединений: Автореферат дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 1995. 74 с.
13. Юматов В.Д., Салахутдинов Н.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 6. С. 1033.
14. Turner D.W., Baker C., Baker A.D., Brundle C.R. Molecular Photoelectron Spectroscopy. L.: John Wiley & Sons, 1970.
15. Potts A.W., Price W.A., Streets D.G., Williams T.A. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1972. № 54. P. 168.
16. Brundle C.R., Robin M.B., Kuebler N.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 1466.
17. Duke C.B., Yip K.L., Ceasar G.P. et al. // J. Chem. Phys. 1977. V. 68. 256.
18. Bieri G., Åsbrink L., von Niessen W. // J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. 1981. V. 23. P. 281.
19. Jolly W.L., Bomben K.D., Eyermann C.J. // Atom. Data and Nucl. Data Tables. 1984. V. 31. P. 333.
20. Palmer M.H., Moyes W., Spiers M., Ridyard J.N.A. // J. Mol. Struct. 1978. V. 49. P. 105.
21. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
22. Юматов В.Д., Ерчак Н.П., Лукевиц Э. // Химия гетероциклических соединений. 1993. С. 1188.

ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДОВ TD–DFT ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОГО
СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕКСААММИНОРУТЕНИЯ(II)
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2010 г. П. В. Юренев, А. В. Щербинин, Н. Ф. Степанов

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

E-mail: scherb@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 11.11.2008 г.

Методами нестационарной теории функционала плотности (TD–DFT) получены теоретические оценки частот и интенсивностей полос поглощения комплексного иона гексаамминорутения (II) в водном растворе, в спектре которого одновременно наблюдаются как валентные (LF) переходы, так и интенсивная полоса переноса заряда на растворитель. Представлен сравнительный анализ качества результатов, получаемых при использовании различных обменно-корреляционных функционалов. Наилучшее согласие с экспериментальным спектром поглощения получено при использовании гибридного функционала LC-BLYP с коррекцией обменного потенциала на больших расстояниях.

Теория функционала плотности (DFT) – метод, давно завоевавший достойное место как в сфере традиционной квантовой химии [1], так и в биохимии и теоретической физике. Методы DFT сами по себе позволяют рассчитывать характеристики только основного состояния системы, однако разработан и вариант теории отклика на основе DFT – так называемая нестационарная теория функционала плотности (TD–DFT), дающая возможность описывать также возбужденные состояния и оценивать энергии и моменты перехода [2].

Хорошо известно, что применение методов TD–DFT, основанных на обычных, в том числе гибридных, обменно-корреляционных функционалах, приводит к неудовлетворительным оценкам характеристик электронно-возбужденных состояний с переносом заряда [2]. В то же время недавно предложенные гибридные функционалы, с коррекцией на больших расстояниях (Long-range Corrected DFT, LC–DFT) [3–5], в которых доля хартри-фоковского обмена явным образом зависит от межэлектронного расстояния, по-видимому, позволяют существенно продвинуться в решении этой проблемы. Настоящая работа посвящена сравнению возможностей “традиционных” и упомянутых новых обменно-корреляционных функционалов для предсказания частот и относительных интенсивностей переходов комплексного иона гексаамминорутения (II) в водном растворе, который интересен тем, что в его спектре поглощения наблюдаются как валентные ($d-d$)-переходы, так и интенсивная полоса переноса заряда на растворитель.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Обменно-корреляционные функционалы

Основы теории DFT и ее нестационарной версии TD–DFT подробно освещены в специальной литературе (см., например, монографию [1] и обзор [2]). Тем не менее, ниже кратко представлены основные концепции и практические реализации этих подходов, что необходимо для анализа конкретной задачи, обсуждаемой в данной работе.

Применение стационарной теории DFT к исследованию молекулярных систем обычно сводится к решению одноэлектронных уравнений Кона–Шэма, в которых фигурирует обменно-корреляционный потенциал $V_{xc} = \delta E_{xc} / \delta \rho(\mathbf{r})$, где E_{xc} – функционал обменно-корреляционной энергии. Аналогично, нестационарная теория функционала плотности (TD–DFT) сводится к рабочим уравнениям, типичным для методов теории отклика:

$$(A - B)^{1/2}(A + B)(A - B)^{1/2}F_1 = \omega_1^2 F_1,$$

где ω_1 – 1-ая энергия возбуждения и F_1 – соответствующая функция отклика, а A и B – матрицы, определяемые разностями кон-шэмовских орбитальных энергий и интегралами, включающими вторые вариационные производные обменно-корреляционного функционала $\delta^2 E_{xc} / (\delta \rho(\mathbf{r}_1) \delta \rho(\mathbf{r}_2))$.

Явный вид функционала E_{xc} в конкретных реализациях методов DFT и TD–DFT определяется тем или иным модельным выражением. На сегодняшний день, большинство практических исследований выполняется либо с использованием обобщенного градиентного приближения (Generalized Gradient Approximation, GGA) вида:

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}(\rho) = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho) d\mathbf{r},$$

где явный вид функции f зависит от конкретной версии функционала, либо в рамках тех или иных гибридных схем вида

$$E_{\text{XC}}^{\text{hybrid}} = aE_{\text{X}}^{\text{HF}} + bE_{\text{XC}}^{\text{GGA}},$$

где E_{X}^{HF} — обычная обменная энергия в приближении Хартри–Фока, a и b — некоторые числовые коэффициенты.

Как правило, упомянутые обменно-корреляционные функционалы могут быть разбиты на две части — обменную и корреляционную, каждая из которых аппроксимируется отдельно. Наиболее известные обменные функционалы GGA-типа — функционал Беке (B88) и Педью (PW91), использующие эмпирические параметры, а также “неэмпирический” функционал Педью, Бюрке и Эрнцерхофа (PBE), являющийся рациональной функцией градиента плотности. Наиболее часто используемые GGA-корреляционные функционалы — Ли, Янга и Парра (LYP), Педью с соавторами (PBE) и др.

Как пример комбинации обменного и корреляционного функционала, можно привести GGA-функционал BLYP:

$$E_{\text{XC}}^{\text{BLYP}} = E_{\text{X}}^{\text{B88}} + E_{\text{C}}^{\text{LYP}},$$

а среди гибридных конструкций можно отметить, в частности, функционалы семейства “half-and-half”, например BHHLYP:

$$E_{\text{XC}}^{\text{BHHLYP}} = 0.5(E_{\text{X}}^{\text{HF}} + E_{\text{X}}^{\text{B88}}) + E_{\text{C}}^{\text{LYP}}$$

и весьма популярный многопараметрический функционал B3LYP:

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = (1-a)E_{\text{X}}^{\text{LDA}} + aE_{\text{X}}^{\text{HF}} + bE_{\text{X}}^{\text{B}} + (1-c)E_{\text{C}}^{\text{LDA}} + cE_{\text{C}}^{\text{LYP}},$$

где параметры a , b и c определяются сложным эмпирическим путем. В принципе, возможно также комбинирование чистого хартри-фоковского обмена с обобщенно-градиентным корреляционным функционалом, например HFLYP:

$$E_{\text{XC}}^{\text{HFLYP}} = E_{\text{X}}^{\text{HF}} + E_{\text{C}}^{\text{LYP}}.$$

Благодаря гибкой схеме параметризации, гибридные функционалы типа B3LYP получили широкое распространение в практике квантово-химических расчетов больших систем в основном электронном состоянии. Однако попытки использования перечисленных выше функционалов и их аналогов для описания свойств возбужденных электронных состояний в рамках формализма TD-DFT оказались в целом менее успешными. Это в основном касается ридберговых состояний и состояний с переносом заряда, и в меньшей степени — валентных возбуждений.

Традиционное объяснение состоит в том, что известные приближенные обменные потенциалы GGA-типа неплохо описывают обменное взаимодействие электронов на небольших расстояниях (порядка тех, которые характерны для основного или валентных возбужденных состояний), но имеют неправильное асимптотическое поведение при разведении электронов на большие расстояния (что как раз актуально для ридберговых и аналогичных им состояний). Отметим в этой связи, что, по построению, в гибридных функционалах доля фоковского обмена всюду постоянна, т.е. не зависит от взаимного расположения электронов, а ее фактическое значение (например, 20% в B3LYP) таково, чтобы максимально точно воспроизводить свойства молекул в основном состоянии. Оно заведомо не оптимально для возбужденных состояний.

Поэтому при описании свойств возбужденных состояний в формализме TD-DFT представляется весьма перспективной другая конструкция гибридных функционалов, в которых доля хартри-фоковского обмена в функционале зависит от расстояния между электронами. В настоящее время реализовано несколько гибридных конструкций такого типа, одной из которых является метод GGA с поправкой на больших расстояниях (Long-range Corrected GGA, LC-GGA), предложенный в 2001 году [3] и в дальнейшем реализованный в варианте TD-DFT [4, 5]. Кратко суть данного подхода сводится к использованию тождественного соотношения

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}},$$

позволяющего условно выделить в потенциале межэлектронного отталкивания ближнюю и дальнюю области. Первое слагаемое далее используется для вычисления GGA-части обменного потенциала, а второе — для оценки вклада хартри-фоковского обмена по следующей формуле:

$$E_{\text{X}}^{\text{LR}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i \sum_j \iint \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_2) \times \times \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_{j\sigma}(\mathbf{r}_1) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Полный обменный потенциал является суммой двух указанных вкладов. При этом, как и в случае гибридных функционалов, вновь возникает проблема выбора параметра смешивания, в данном случае — μ . Авторы [3] вначале эмпирическим путем подобрали для него значение, близкое к 0.4, при котором достигается минимальная погрешность в оценке энергии $4s-3d$ -возбуждения в ряду переходных металлов 4 периода, и рекомендовали его для использования в других системах. В дальнейшей работе [4] из других соображений ими предложено значение $\mu = 0.33$. Метод

Таблица 1. Оценки частоты переходов ($\nu \times 10^{-3}$, см^{-1}) и относительной силы осциллятора (f) методами TD–DFT с различными функционалами плотности (Δ – доля фоковского обмена, %)

Функционал DFT	Δ	LF1		LF2		CTTS
		ν	f	ν	f	ν
16H ₂ O + 22EFP						
BLYP	0	14.893	0.259	20.259	1.387	21.017
B3LYP	20	25.404	0.383	25.836	0.521	31.073
BHHLYP	50	24.275	0.042	32.165	0.048	40.090
HFLYP	100	21.426	0.016	32.992	0.028	64.321
38EFP						
BLYP	0	22.597	0.565	26.727	0.106	29.768
B3LYP	20	26.325	0.108	31.424	3.422	32.246
BHHLYP	50	24.851	0.010	32.888	0.008	43.923
HFLYP	100	21.978	0.004	33.658	0.005	65.430
Эксперимент [7]		25.641	0.052	32.258	0.031	36.364

TD–DFT на основе функционала LC-BLYP использован, в частности, и нами, причем выбору параметра μ уделено особое внимание.

Квантово-химические расчеты

В работе проведен сравнительный анализ различных обменно-корреляционных потенциалов для описания электронных возбуждений солей гексаамминорутения (II) в водном растворе в рамках формализма TD–DFT. Данная система уже была исследована нами ранее в работе [6], где с использованием традиционных методов квантовой химии изучались только внутрисферные переходы между d -подуровнями иона рутения, обычно называемые в литературе переходами в поле лигандов (Ligand Field transitions, LF). Эти переходы формально запрещены по четности, и наблюдаются в экспериментальном спектре поглощения в виде двух слабых полос (25600 и 32300 см^{-1}) [7]. Наибольший же интерес для теоретического моделирования представляет интенсивная полоса поглощения при 36400 см^{-1} , интерпретируемая как переход с переносом заряда на растворитель (Charge Transfer To Solvent, CTTS) по причине сильной зависимости положения этой полосы от растворителя. Поскольку описание переходов с переносом заряда является традиционным “узким местом” для методов TD–DFT, использующих, в частности, гибридные обменно-корреляционные потенциалы, мы попытались также выяснить применимость схемы коррекции на больших расстояниях (LC), предложенной в [3], для оценок энергий CTTS-переходов рассматриваемой системы.

Влияние растворителя учитывалось в рамках двух моделей сольватной оболочки: а) включающей только 38 эффективных фрагментов воды (EFP, см. [8]) и б) полученной из предыдущей включением 16 ближайших молекул воды в кван-

товую часть задачи (далее обозначаемые как 38EFP и 16H₂O + 22EFP, соответственно).

В расчетах использованы следующие базисы АО: Ru: ECP28 Stuttgart/($8s7p6d$)/[$6s5p3d$] ([9]), N: 6-311G*, O: 6-31G*, H: 6-31G** и программные пакеты PC GAMESS [10] и US GAMESS [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета спектра поглощения необходимо найти равновесную конфигурацию сольватированного комплекса в основном электронном состоянии. С этой целью выполнена оптимизация геометрии методом B3LYP отдельно для каждой используемой модели растворителя. Геометрические параметры комплекса в случае модели 38EFP приведены в работе [6]; различия же в геометриях, получаемых с использованием двух разных моделей растворителя, незначительны (в пределах 0.001 нм для расстояний Ru–N). В работе [6] показано, что уже метод B3LYP/38EFP дает достаточно реалистичную геометрию комплекса в растворе с точки зрения описания LF-переходов.

Расчеты вертикальных энергий возбуждения и моментов переходов были далее выполнены с использованием методов TD–DFT. Первая серия расчетов посвящена исследованию влияния доли хартри-фоковского обмена в ряду функционалов BLYP–B3LYP–BHHLYP–HFLYP на получаемые результаты (сравнение приведено в табл. 1). Под относительными силами осциллятора в случае расчетных данных подразумевается отношение рассчитанных сил осцилляторов первого и второго LF-перехода к таковой для CTTS-перехода, а в случае эксперимента – аналогичное соотношение площадей пиков в экспериментальном спектре.

Видно, что рассчитанные энергии переходов достаточно монотонно изменяются в зависимости от доли хартри-фоковского обмена, причем в обеих моделях растворителя. При этом разброс

Таблица 2. Оценки частоты переходов ($\nu \times 10^{-3}, \text{см}^{-1}$) и относительной силы осциллятора (f) методом TD-LC-BLYP при разных μ

μ	LF1		LF2		CTTS
	ν	f	ν	f	ν
16H ₂ O + 22EFP					
0.2	23.512	0.315	26.151	0.043	29.866
0.33	25.786	0.048	30.538	0.046	35.473
0.4	25.350	0.044	30.401	0.041	40.703
0.6	24.121	0.037	30.117	0.036	50.918
0.8	23.214	0.034	30.282	0.036	56.399
38EFP					
0.2	27.411	1.136	27.882	5.721	31.776
0.33	26.950	0.017	31.770	0.014	38.064
0.4	26.506	0.014	31.610	0.010	42.884
0.6	25.274	0.010	31.307	0.008	52.488
0.8	24.362	0.010	31.467	0.008	57.700
Эксперимент	25.641	0.052	32.258	0.031	36.364

оценки энергии CTTS-перехода весьма значителен — от 21×10^3 до $65 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Использование функционалов с низкой долей хартри-фоковского обмена — BLYP и B3LYP — занижает энергии CTTS-состояний настолько, что они переставляются по энергии с более низко лежащими LF-состояниями комплекса. Это выражается в значительном вкладе возбуждений на орбитали, пространственно локализованные вне комплекса, во всех девяти низших возбужденных состояниях, и, как следствие, в рассчитанных величинах сил осцилляторов, которые оказываются одного порядка для всех состояний. Тем самым, использование метода TD-DFT на основе указанных функционалов приводит к качественно неправильному описанию возбужденных состояний комплекса, несмотря на кажущееся относительно неплохим количественное согласие с экспериментальными частотами в варианте TD-B3LYP/38EFP.

Увеличение доли хартри-фоковского обмена до 50 и 100% — в функционалах BHHLYP и HFLYP соответственно — дает качественно правильную картину возбужденных состояний, если судить по структуре возбуждений и величинам сил осцилляторов, однако приводит к существенно завышенным оценкам энергии CTTS-перехода при относительно мало смещающихся энергиях LF-переходов. В целом, наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных значений энергий перехода среди всех рассмотренных “традиционных” гибридных функционалов наблюдается в случае функционала.

Для сравнения в табл. 2 приведены результаты TD-DFT расчетов с использованием обменного-корреляционного функционала LC-BLYP в зависимости от величины параметра смешивания μ .

Видно, что вариация параметра μ приводит к аналогичной зависимости энергий CTTS-перехода, что и вариация доли хартри-фоковского обмена в “традиционных” гибридных функционалах. Однако теперь, по-видимому, в целом более адекватно описывается поведение обменного потенциала на больших расстояниях, что проявляется, например, в качественно правильном порядке возбужденных состояний при всех рассмотренных значениях μ (кроме случая $\mu = 0.2$ в модели 38EFP). Наглядно описанные здесь закономерности представлены на рис. 1.

Отметим, что наименьшие отклонения рассчитанных оценок энергий переходов от экспериментальных в целом по всем девяти состояниям наблюдаются именно при значении $\mu = 0.03$ и не превышают 2000 см^{-1} (см. рис. 1), а относительные силы осцилляторов при этом также наиболее близки к экспериментальным. Как и следовало ожидать, наилучшее согласие при этом наблюдается в более реалистичной модели растворителя 16H₂O + 22EFP.

Рассчитанные методом TD-LC-BLYP/16H₂O + 22EFP ($\mu = 0.33$) частоты и моменты переходов использованы для моделирования спектра поглощения комплекса с использованием экспериментальных ширины линий (полученных численной аппроксимацией экспериментального спектра тремя гауссовыми пиками). Нормировка расчетного спектра проведена по высоте самого интенсивного пика (для CTTS-перехода), а интенсивности двух слабых полос (отвечающих LF-переходам) автоматически определяются из рассчитанных сил осцилляторов перехода и экспериментальных ширины пиков. Полученный спектр показан на рис. 2.

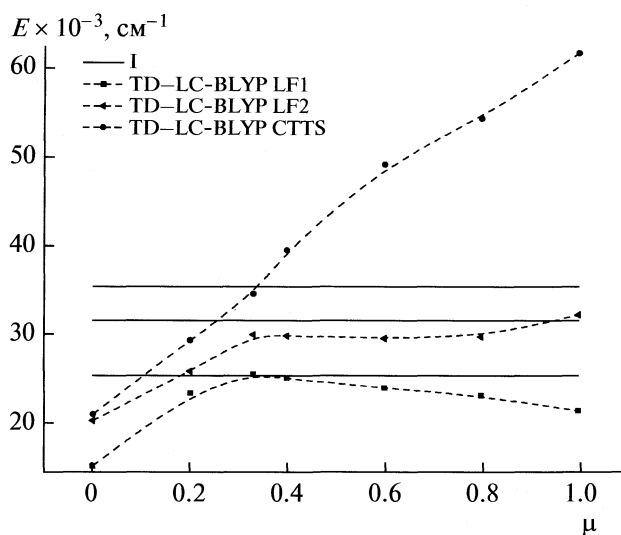


Рис. 1. Оценки энергий переходов от параметра смешивания μ в методе TD-LC-BLYP с моделью растворителя $16\text{H}_2\text{O} + 22\text{EFP}$; I — экспериментальные значения.

Следует отметить, что, несмотря на неожиданное хорошее согласие в целом картины модельного спектра с экспериментальным, наблюдается некоторая переоценка интенсивности второго LF-перехода. Впрочем, характеристики этого перехода (в частности, ширина линии) оцениваются по экспериментальному спектру весьма ненадежно, поскольку он плохо различим на фоне интенсивного CTTS-перехода.

Таким образом, методы TD-DFT, основанные на традиционных обобщенно-градиентных (типа BLYP) и гибридных (B3LYP) функционалах, дают качественно неправильное описание возбужденных состояний комплекса гексаамминорутения (II) в водном растворе. Увеличение доли хартри-фоковского обмена в гибридном функционале до 50% (BHHLYP) и выше приводит к качественно правильному порядку возбужденных состояний, но энергия CTTS-перехода оказывается сильно завышенной по сравнению с экспериментом.

Использование в рамках схемы TD-DFT обменно-корреляционного потенциала LC-BLYP существенно улучшает качественное и количественное описание энергий возбужденных состояний и относительных сил осцилляторов переходов. Наилучшее согласие в целом по спектру достигается при величине параметра смешивания $\mu = 0.33$, что согласуется со значением, рекомендованным авторами обсуждаемого метода в работе [4].

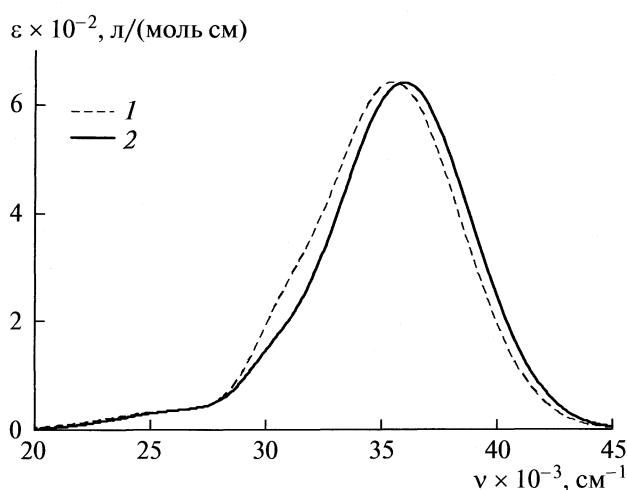


Рис. 2. Рассчитанный (TD-LC-BLYP/ $16\text{H}_2\text{O} + 22\text{EFP}$ — 1) и экспериментальный (2) спектры поглощения иона гексаамминорутения (II) в водном растворе; ϵ — коэффициент экстинкции.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-01021-а), Федеральной целевой научно-технической программы (код 2007-3-1.3-07-12-061) и Российской федеральной программы НШ-7002.2066.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
2. Dreuw A., Head-Gordon M. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 4009.
3. Ikura H., Tsuneda T., Yanai T., Hirao K. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 3540.
4. Tawada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S. // Ibid. 2004. V. 120. P. 8425.
5. Chiba M., Tsuneda T., Hirao K. // Ibid. 2006. V. 124. P. 144106-1.
6. Yurenev P.V., Scherbinin A.V., Stepanov N.F. // Int. J. Quant. Chem. 2008. V. 108. P. 2711.
7. Matsubara T., Efrima S., Metiu H., Ford P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. V. 75. P. 390.
8. Day P., Jensen J., Gordon M., Webb S. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 1968.
9. Andrae D., Haeussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H. // Theor. Chim. Acta. 1990. V. 77. P. 123.
10. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
11. Schmidt M., Baldridge K., Boatz J. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 536.7

СИНТЕЗ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОТРУБОК СОСТАВА $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

© 2010 г. Л. П. Огородова*, И. А. Киселева*, Э. Н. Корыткова**,
Т. П. Масленникова**, В. В. Гусаров**

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

**Российская академия наук, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург

E-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 13.10.2008 г.

В гидротермальных условиях синтезированы нанотрубчатые гидросиликаты состава $(\text{Mg,Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила. Проведено термохимическое исследование полученных фаз на высокотемпературном микрокалориметре Тиана – Кальве методом калориметрии растворения. Получены стандартные величины энтальпий образования магнезиально-железистых нанотрубчатых гидросиликатов. Показано, что образование нанотрубок, содержащих железо, является процессом, менее энергетически выгодным, чем образование магнезиальных нанотрубок.

Данные о термодинамических свойствах веществ в нанотубулярном состоянии представляют значительный интерес для понимания условий образования и стабильного существования трубчатых форм нанокристаллов. Особенно важны данные об энергетических характеристиках нанотрубок в связи с тем, что, как показано в работах [1–3], именно энергетическая предпочтительность нанотубулярной формы кристаллов перед пластинчатой определяет возможность скручивания слоев с образованием наносвитков, являющихся одним из морфологических типов нанотрубок. Поэтому большой интерес представляют термохимические исследования нанотрубок.

В работах [4, 5] были определены энтальпии образования нанотрубок в системе $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и показано, что замена ионов Mg^{2+} на Ni^{2+} приводит к увеличению энтальпии образования нанотрубок из оксидов. Термохимических исследований нанотрубок в системе $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ не проводилось, несмотря на то, что замещение магния железом очень распространено в природе. Подобные исследования не только могли бы пополнить базу данных по термодинамике нанотубулярных структур, но и стать основой для анализа термодинамических условий формирования наносвитков, так как замещение магния на железо, при котором возможно скручивание слоев, ограничено [6, 7]. Другая особенность нанотрубок состава $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – возможность нахождения железа в структуре соединения переменного состава в различных степенях окисления – II и III [8, 9].

В настоящей работе проведен гидротермальный синтез и калориметрическое определение энтальпий образования магнезиально-железистых нанотрубок со структурой хризотила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристика образцов. Гидросиликаты состава $(\text{Mg,Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и трубчатого строения получали в гидротермальных условиях по методике, описанной в [6]. Исходные композиции, использованные для гидротермальной обработки, представлены двумя вариантами.

В композиции I (образцы №№ 1–4 в табл. 1) в качестве исходных компонентов использовали предварительно полученные твердые растворы $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ с содержанием FeO : 5, 10, 15, 25 мас. % и $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, которые смешивали в пропорции, необходимой для создания соответствующей стехиометрии $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Указанные соединения получали из MgO (“ч.д.а.”), Fe_2O_3 (“ч.д.а.”), Fe (“ос.ч.”), $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (силикагель КСМГ, ГОСТ 3056–76) методом твердофазного синтеза в атмосфере аргона.

В композиции II (образцы №№ 5 и 6, табл. 1), чтобы получить состояние железа исключительно в степени окисления Fe^{3+} , в качестве прекурсора использовали гель, полученный из $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и хлоридов железа (III) (“ч.д.а.”) и магния (“ч.д.а.”) по методике, описанной в [10]. Для получения гидросиликатов состава $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с различным соотношением оксидов магния и железа в этом варианте создавали смеси 2.9 моля

Таблица 1. Химический состав нанотрубчатых гидросиликатов

№	Состав, мас. %					Химическая формула	Мол. масса
	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O		
1	41.00	2.88	0.64	42.32	12.98	Mg _{2.88} Fe _{0.11} ²⁺ Fe _{0.02} ³⁺ Si _{1.99} O ₅ (OH) ₄ · 0.03H ₂ O	281.716
2	38.98	5.38	1.94	40.46	13.10	Mg _{2.79} Fe _{0.22} ²⁺ Fe _{0.07} ³⁺ Si _{1.94} O ₅ (OH) ₄ · 0.10H ₂ O	288.322
3	35.58	7.35	3.08	40.46	13.41	Mg _{2.59} Fe _{0.30} ²⁺ Fe _{0.11} ³⁺ Si _{1.97} O ₅ (OH) ₄ · 0.18H ₂ O	292.446
4	31.25	9.85	5.83	40.21	12.93	Mg _{2.30} Fe _{0.41} ²⁺ Fe _{0.22} ³⁺ Si _{1.98} O ₅ (OH) ₄ · 0.13H ₂ O	297.064
5	39.50		5.77	41.70	12.90	Mg _{2.78} Fe _{0.20} ³⁺ Si _{1.96} O ₅ (OH) ₄ · 0.02H ₂ O	282.172
6	37.80		8.25	41.22	12.75	Mg _{2.66} Fe _{0.29} ³⁺ Si _{1.95} O ₅ (OH) ₄ · 0.01H ₂ O	283.822

Примечание. Химические формулы рассчитаны на 14 зарядов в соответствии с принятой для данного класса соединений практикой [9].

MgO + 0.1 моля Fe₂O₃ и 2.8 моля MgO + 0.2 моля Fe₂O₃ (табл. 1, образцы 5 и 6 соответственно).

Гидротермальную обработку исходных смесей проводили в водных растворах NaOH (0.8–2 мас. %) при температурах 623–673 К и давлениях 30–100 МПа. Полноту протекания процесса образования гидросиликатов и структурное состояние синтезированных образцов определяли по данным рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α-излучение). Морфологические характеристики анализировали на основании результатов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп ЭМ-125 с U_{уск} = 75 кВ). Химический анализ образцов проводили по стандартной методике в лаборатории аналитической химии Института химии силикатов РАН (аналитик Л.А. Доронина).

Термохимические исследования. Эксперименты проводили на высокотемпературном (1273 К) теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве (“Setaram”, Франция), описанном в [11]. Энтальпию образования определяли методом высокотемпературной калориметрии растворения. Для растворения использовали метод “сброса”, позволяющий измерять совместно теплосодержание образца и энтальпию его растворения [H°(973 К) – H°(398.15 К) + Δ_{sol}H°(973 К)]. С этой целью образец массой 1.5–6 (±2 × 10^{–3}) мг сбрасывали от комнатной температуры в расплав-растворитель состава 2PbO · V₂O₅, находящийся в калориметре при T = 973 К. Калибровку прибора проводили также сбросом эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные по приращению энтальпии для которого заимствовали из [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате синтеза гидросиликатов получены образцы, представленные цилиндрическими нанотрубками (рис. 1) состава (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ с различным содержанием железа (табл. 1) и со структурой хризотила. Рисунок 2 иллюстрирует однотипный характер рентгеновских дифрактограмм образцов, сравнительный анализ которых показывает, что увеличение содержания железа приводит к некоторому уменьшению интенсивности основных характеристических рефлексов хризотила с 2θ = 12.2 град и 24.5 Å.

Размеры нанотрубок, несмотря на одинаковые условия гидротермальной обработки прекурсоров, варьируют в зависимости от состава исходных компонентов и содержания в них железа. При использовании исходной композиции I (табл. 1, образцы 1–4) с увеличением содержания железа в синтезированных нанотрубках наблюдается уменьшение их длины при одновременном увеличении диаметра (рис. 1, а, б). Так, если для образца 2 характерна длина нанотрубок 0.5–1 мкм, то для образца 4 длина нанотрубок составляет 0.2–0.5 мкм. При этом увеличиваются наружный и внутренний диаметры указанных нанотрубок от 20–30 и 4–5 нм до 30–50 и 5–6 нм соответственно (рис. 1). При синтезе нанотрубок гидротермальной обработкой композиции II (табл. 1, образцы 5 и 6) наблюдалось образование различных по размерам нанотрубок состава (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄. При использовании в качестве исходной композиции геля, содержащего 2.8 моля MgO и 0.1 моля Fe₂O₃, были получены цилиндрические нанотрубки (образец 5) различных размеров: агрегаты нанотрубок, длиной 80–100 нм с наружным диаметром 10–15 нм и внутренним – ~2 нм, и нанотрубки длиной 0.5–1 мкм с наружным диаметром 15–50 нм

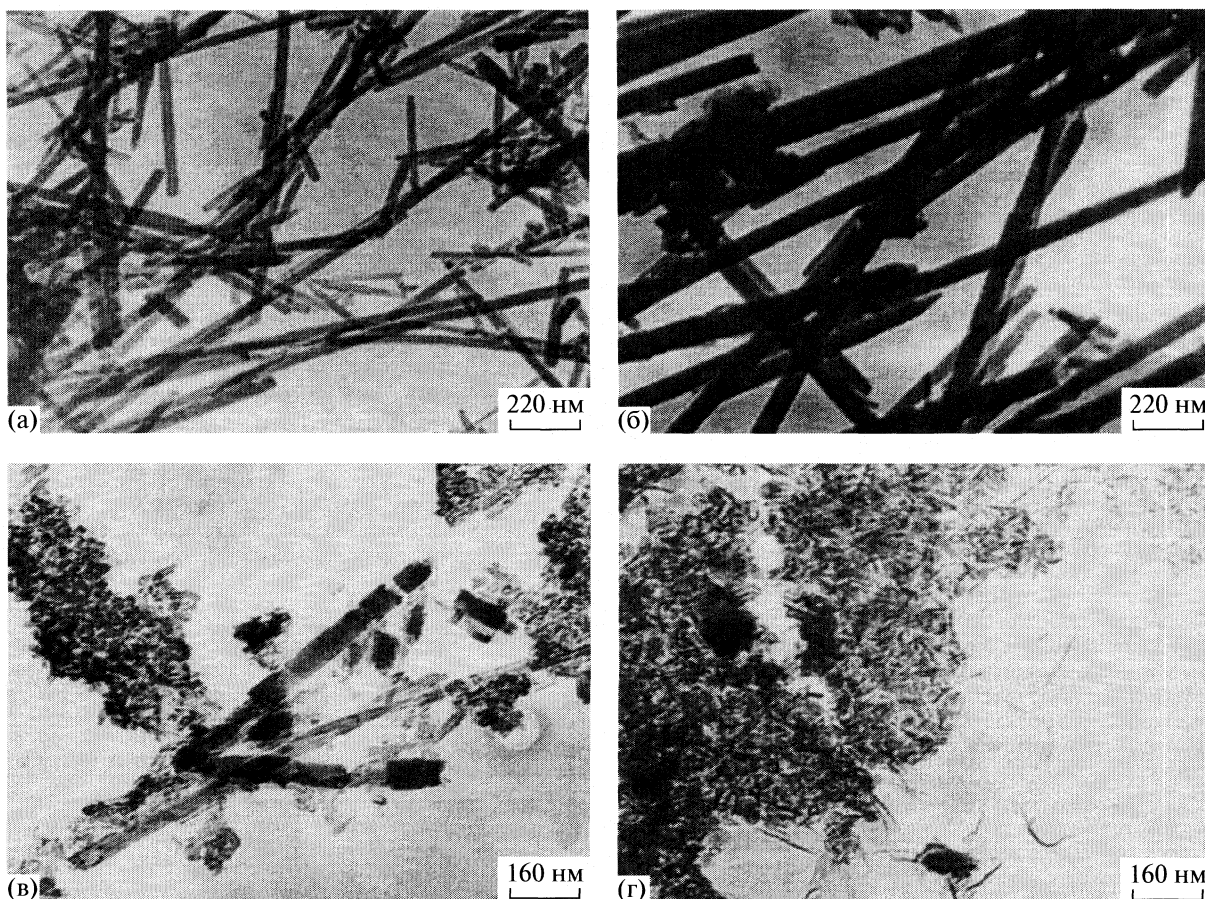


Рис. 1. Нанотрубки Mg, Fe-гидросиликатов, синтезированных из композиции I с различным содержанием FeO (а – 5, б – 25%) и композиции II – геля с содержанием 0.1 (в) и 0.2 моля Fe_2O_3 (г).

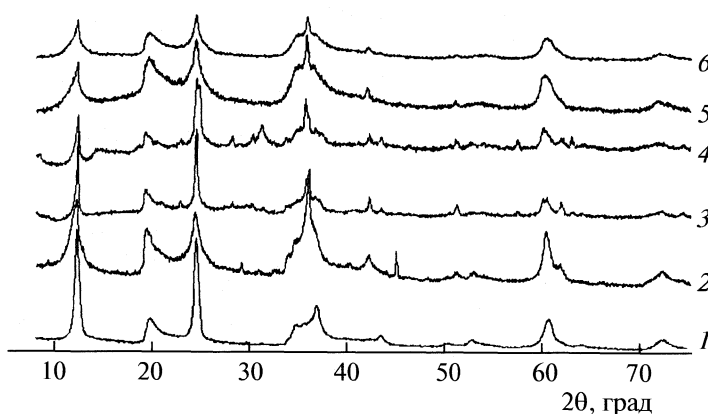


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы: 1 – образца состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; 2–6 – образцов 2–6 табл. 1.

(рис. 1, в). Гидротермальной обработкой геля с большим содержанием железа (образец 6) были получены агрегаты нанотрубок длиной 60–80 нм с наружным диаметром 10–15 нм (рис. 1, г). Из гелей с еще большим содержанием железа синтезируются гидросиликаты состава $(\text{Mg, Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ только пластинчатой формы.

Все полученные нанотубулярные Mg–Fe-гидросиликаты исследовали калориметрическим методом. Соответствующие экспериментальные данные представлены в табл. 2. Величины стандартных энтальпий образования исследуемых веществ из элементов рассчитывали с использованием полученных экспериментальных данных на основа-

Таблица 2. Экспериментальные калориметрические данные для нанотрубчатых Mg,Fe-гидросиликатов 1–6 (см. табл. 1)

№	$H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{sol}}H^\circ(973\text{ K})$	
	Дж/г	кДж/моль
1	1392.0 ± 29.7 (6)	392.2 ± 8.4
2	1217.8 ± 31.6 (7)	351.1 ± 9.1
3	1226.3 ± 22.0 (13)	358.6 ± 6.4
4	1441.1 ± 14.4 (6)	428.1 ± 4.3
5	1470.4 ± 15.5 (7)	414.9 ± 4.4
6	1258.3 ± 24.5 (7)	357.1 ± 6.9

Примечание. Погрешности выражены 95%-ным доверительным интервалом, в скобках приведено количество проведенных измерений.

Таблица 4. Энтальпии образования (кДж/моль) из элементов исследованных нанотрубчатых гидросиликатов 1–6 (см. табл. 1)

№	$-\Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15\text{ K})$	№	$-\Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15\text{ K})$
1	4283.6 ± 10.1	4	4144.4 ± 7.3
2	4207.9 ± 10.8	5	4254.0 ± 7.2
3	4180.9 ± 13.4	6	4146.7 ± 9.0

нии реакций образования их из соответствующих компонентов (MgO, SiO₂, Fe₂O₃, Fe₂SiO₄ и H₂O) по формуле:

$$\Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15\text{ K})_{\text{соед.}} = \sum v_i [H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{sol}}H^\circ(973\text{ K})]_{\text{компл.}i} - [H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{sol}}H^\circ(973\text{ K})]_{\text{соед.}} + \sum v_i \Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15\text{ K})_{\text{компл.}i}$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении образования изученных соединений из соответствующих компонентов, термохимические данные для которых ($[H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{sol}}H^\circ(973\text{ K})]$ и $\Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15\text{ K})$) приведены в табл. 3. Полученные величины $\Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15\text{ K})$ изученных нанотрубчатых соединений представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 1, синтезированные в гидротермальных условиях Mg–Fe-нанотрубки содержали различное количество воды (от 0.1 до 0.66 молей), поэтому сравнение полученных результатов затруднительно. В связи с этим была проведена коррекция экспериментальных данных на содержание адсорбированной воды в образцах с использованием термохимических данных для H₂O, приведенных в табл. 3. Полученные

Таблица 3. Термохимические данные, используемые в расчетах энтальпий образования нанотрубчатых Mg,Fe-гидросиликатов (кДж/моль)

Вещество	$H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{sol}}H^\circ(973\text{ K})$	$-\Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15\text{ K})$ [12]
MgO(кр.)	36.38 ± 0.59	601.6 ± 0.3
Fe ₂ O ₃ (кр.)	171.6 ± 1.9	826.2 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.21	910.7 ± 1.0
Fe ₂ SiO ₄ (кр.)	130.71 ± 0.59	1478.2 ± 1.3
H ₂ O(ж)	40.9 ± 2.5	285.8 ± 0.1

Примечание. Значение $[H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{sol}}H^\circ(973\text{ K})]$ для кристаллических оксидов магния и железа, кварца и Fe₂SiO₄ рассчитано с использованием справочных данных по $[H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K})]$ [12] и экспериментальных данных по $\Delta_{\text{sol}}H^\circ(973\text{ K})$ из [13], [14], [11] и [15] соответственно, для воды – H₂O(ж) – оценено в [16].

Таблица 5. Энтальпии образования (кДж/моль) из элементов нанотрубок, не содержащих адсорбционную воду, в зависимости от содержания в них железа

Нанотрубка	Fe/(Fe + Mg)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	$-\Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15\text{ K})$
1'	0.04	5.50	4275.0 ± 10.1
5'	0.07	0	4248.3 ± 7.2
2'	0.09	3.14	4179.3 ± 10.8
6'	0.10	0	4143.8 ± 9.0
3'	0.14	2.73	4128.9 ± 13.4
4'	0.22	1.86	4107.2 ± 7.3

Примечание. Химические формулы нанотрубок 1'–6' соответствуют образцам 1–6 в табл. 1; для нанотрубок Mg_{2.96}Si_{2.02}O₅(OH)₄ значение $\Delta_f H^\circ_{\text{el}}(298.15\text{ K}) = -4285.1 \pm \pm 9.3$ кДж/моль [4].

значения энтальпий образования нанотрубок представлены в табл. 5. Анализ данных табл. 5 показывает увеличение энтальпии образования нанотрубчатых гидросиликатов с повышением содержания в них железа. Таким образом, образование нанотрубок, содержащих железо, является процессом менее энергетически выгодным, чем образование нанотрубок состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄, что, по-видимому, и объясняет ограниченный характер вхождения железа в нанотрубки на основе гидросиликатов со структурой хризотила.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 08-03-00456а и № 09-05-000302а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуткин М.Ю., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф., Семенов Б.Н. // Проблемы механики деформиро-

- вания твердых тел и горных пород / Под ред. Д.Д. Ивлева, Н.Ф. Морозова. М.: Физматлит, 2006. С. 221–242.
2. Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. // Докл. АН. 2007. Т. 412. № 2. С. 201.
3. Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Блинова И.В. и др. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 4. С. 442.
4. Огородова Л.П., Киселева И.А., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1170.
5. Огородова Л.П., Киселева И.А., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 4. С. 425.
6. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 388.
7. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Гусаров В.В. // Геохимия. 2007. № 8. С. 898.
8. O'Hanley D., Dyar M. // Canad. Miner. 1998. V. 36. № 7. P. 727.
9. Минералы. Справочник / Под ред. Ф.В. Чухрова. М.: Наука, 1992. Т. 4. Вып. 1. 598 с.
10. Шабанова Н.А., Саркисов П.Р. Основы золь–гель-технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига, 2004. С. 207.
11. Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чigareва О.Г. // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
12. Robie R.A., Hemingway B.S. // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 461 p.
13. Navrotsky A., Coons W.J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 1281.
14. Киселева И.А. // Геохимия. 1976. № 6. С. 845.
15. Akaogi M., Ito E., Navrotsky A. // J. Geophys. Research. 1989. V. 94. № B11. P. 15671.
16. Киселева И.А., Огородова Л.П. // Геохимия. 1983. № 12. С. 1745.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 539.192

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФТОРИДА ЛИТИЯ: ОБЪЕМНАЯ ФАЗА И НАНОРАЗМЕРНАЯ ЧАСТИЦА

© 2010 г. О. Л. Андреев*, А. А. Расковалов**, А. В. Ларин**

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург

**Уральский государственный университет им. А. М. Горького, Екатеринбург

E-mail: aol33@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.10.2008 г.

С помощью программного пакета PC GAMESS получены межйонные парные потенциалы для фторида лития. Проведено МД-моделирование объема фазы и наноразмерной частицы LiF. Найдены температуры плавления и коэффициенты самодиффузии в объеме фазы и в наночастице фторида лития; для объема фазы они близки к экспериментальным данным, при переходе к частице с линейным размером ~ 2 Å температура плавления снижается на ~ 600 К. Показана возможность значительного увеличения ионной проводимости в температурном интервале 520–1122 К при переходе к наноразмерному LiF.

Литий-ионные твердые электролиты привлекают внимание исследователей в связи с перспективами применения этих материалов в электрохимических устройствах [1–3]. Огромное количество работ посвящено исследованию объемных транспортных свойств в литий-проводящих твердых электролитах [1, 4–9]. В [10, 11] показано значительное увеличение проводимости по катионам лития при изменении дисперсности твердого электролита в композиционных материалах. Изучение изменения физических свойств при переходе от объема кристалла к наноразмерным частицам представляет существенный интерес, так как позволяет найти путь к возможному повышению ионной проводимости. Метод молекулярной динамики (МД) позволяет получить динамическую картину системы, не искаженную рядом побочных факторов [1].

В данной работе с помощью МД-метода исследованы агрегатное состояние и коэффициенты самодиффузии ионов лития в зависимости от температуры во фториде лития в объеме макроскопического объекта и в наноразмерной частице.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчет параметров парных потенциалов взаимодействия в LiF из первых принципов. Для расчетов мы воспользовались оболочечной моделью в приближении парных межйонных потенциалов. При таком подходе энергия взаимодействия U_{km} пары ионов определяется выражением:

$$U_{km} = \frac{X_k X_m}{r} + \frac{Y_k X_m}{|r_{km} + l_k|} + \frac{X_k Y_m}{|r_{km} - l_k|} + \frac{Y_k Y_m}{|r_{km} + l_k - l_m|} + \frac{1}{2}(K_k l_k^2 + K_m l_m^2) + \phi(r), \quad (1)$$

где X и Y – заряды остова и электронной оболочки, K – константа упругости между остовом и оболочкой, $r = |r_{km}|$ – расстояние между остовами пары ионов, l_k – смещение оболочки относительно своего остова, $\phi(r)$ – потенциал парного короткодействующего взаимодействия.

Полный заряд любого иона, равный сумме зарядов остова и электронной оболочки, принимался равным его номинальному значению. Необходимость введения заряда оболочки как самостоятельной величины вытекает из вида электростатического взаимодействия (1), в которое оболочка входит как отдельный точечный заряд. Для вычисления эффективного заряда оболочки Y применялся метод пробных зарядов, в котором два точечных заряда q располагаются на одной прямой с ионом, симметрично относительно него на расстоянии r .

Расчет компонент тензора $\alpha_{\beta\gamma}$ выполнялся из первых принципов в программном пакете PC GAMESS (US) [12]. Рассчитывая значения поляризуемости на фиксированной сетке значений r и q , получали совокупность точек, определяющих зависимость $\alpha_{\beta\beta}(r, q)$. Поляризуемость $\alpha_{\beta\beta}(r, q)$ в модели оболочек описывается уравнениями:

$$\alpha_{zz}(r, q) = Y^2 / \left(\frac{Y^2}{\alpha_0} + 4 \frac{qY}{r^3} \right), \quad (2)$$

$$\alpha_{xx}(r, q) = \alpha_{yy}(r, q) = Y^2 / \left(\frac{Y^2}{\alpha_0} - 2 \frac{qY}{r^3} \right),$$

Таблица 1. Параметры короткодействующей части потенциалов межйонного взаимодействия для кристалла LiF

Взаимодействующие ионы	C_{km}^1 , эВ	D_{km}^1 , Å	C_{km}^2 , эВ	D_{km}^2 , Å	λ_{ij} , эВ/Å ⁶
Li ⁺ –F [–]	242.7	0.3011	232.6	0.3011	0.0
F [–] –F [–]	2011.5	0.2675	3127.6	0.2328	93.7

где α_0 — это поляризуемость иона в отсутствие внешних зарядов. При рассмотрении одной из компонент $\alpha_{\beta\beta}(r, q)$ в модели оболочек были найдены значения Y , оптимально воспроизводящие неэмпирически рассчитанную поляризуемость $\alpha_{\beta\beta}(r, q)$.

Одна из основных проблем построения модели оболочек (1) заключается в выборе аналитического вида выражения для короткодействующего взаимодействия $\phi(r)$. Нами использовался следующий вид короткодействующего взаимодействия:

$$\phi(r) = \sum_{i=1}^n C_{km}^{(i)} \exp\left(-\frac{1}{D_{km}^{(i)}} r\right) - \lambda_{km}/r^6. \quad (3)$$

Здесь первое слагаемое, записанное в виде суммы n экспонент, определяет обменное отталкивающее взаимодействие между двумя ионами и представляет собой разложение короткодействующих квантово-механических вкладов по базису экспоненциальных функций, второе слагаемое определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса.

Для определения параметров парных потенциалов короткодействующего взаимодействия ионов F[–]–F[–] рассчитывалась энергия основного состояния кластера [F₂]^{2–}, образованного из пары ионов F[–], при различных расстояниях между ядрами. Совокупность параметров определялась методом наименьших квадратов из условия наилучшего совпадения численно рассчитанной энергии и модельного выражения для нее. Потенциал короткодействующего взаимодействия ионов Li⁺–F[–] определялся на основе расчетов энергии симметричного кластера [LiF₂][–]. Все расчеты были выполнены с использованием “Roos Augmented Double Zeta ANO” [13] наборов гауссовых атомных базисных функций с учетом конфигурационного взаимодействия в рамках метода Мёллера–Плессета (MP2). Найденные нами параметры межйонных потенциалов, значения зарядов оболочек и постоянные упругости остова–оболочка для кристалла LiF приведены в табл. 1 и 2.

МД-эксперимент. Модель для МД-расчетов включала в себя электронейтральный фрагмент кристалла LiF (пространственная группа *Fm3m*, структура типа каменной соли с периодом решетки 4.02 Å [14]), состоящий из 1000 ионов (куб 10 × 10 × 10 ионов), длина ребра куба составляла 20.4 Å. В начальный момент времени координаты ионов

были заданы в соответствии с кристаллографическими позициями реального кристалла. Моделирование фторида лития МД-методом было выполнено с помощью компьютерной программы DL_POLY [15], модифицированной нами, для возможности вести расчеты с двумя экспоненциальными слагаемыми потенциала Букингема. После сравнения результатов вычисления с использованием оболочечной модели с результатами расчетов для модели точечных зарядов (заряды ионов +1 и –1 для Li и F соответственно) использовалась только последняя. Расчет с использованием модели точечных зарядов значительно сокращает время численного эксперимента, при этом результаты вычислений тождественны расчетам с применением оболочечной модели. Уравнения движения Ньютона были численно интегрированы с помощью алгоритма Верле с шагом по времени в 0.1 фс. Общее время эволюции каждой системы было задано равным 300000 шагов, что составляет 30 пс, из них на равновесие отводилось 20000 шагов, остальное время снимались показания. Результаты для статистики отбирались через каждые 10 шагов.

Было смоделировано две системы.

1. Объем фазы — куб размером 10 × 10 × 10 с периодическими граничными условиями. Кулоновская часть парных потенциалов в периодической системе была просуммирована с помощью алгоритма Эвальда. Расчеты проводились в интервале температур 298–1348 К с шагом 100 К, вблизи точки фазового перехода шаг уменьшали до 28 К. На первой стадии вычисления велись в изобарно-изотермическом (NPT) ансамбле при давлении 1 атм, время релаксации баростата составляло 30 пс. В ходе эволюции системы в NPT-ансамбле объем системы непрерывно менялся. Для уменьшения флуктуации энергии на второй стадии численный эксперимент проводили в микроканоническом (NVE) ансамбле со средним значе-

Таблица 2. Заряды оболочек Y и постоянные упругости K для кристалла LiF

Ион	Y , e [–]	K , эВ/Å ²
F [–]	–1.729	38.3
Li ⁺	–0.568	189.6

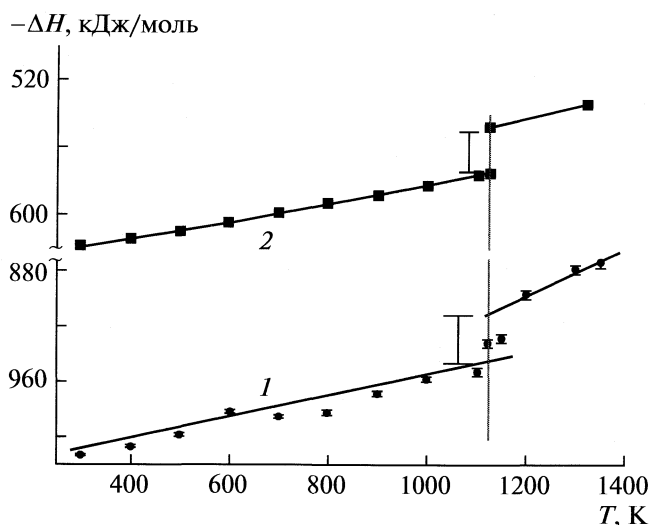


Рис. 1. Температурная зависимость энтальпии образования LiF, полученная с помощью метода МД (1), в сравнении с экспериментальной зависимостью [16] (2).

нием объема, полученным в ходе NPT-моделирования.

2. Наночастица – куб размером $10 \times 10 \times 10$ без периодических границ. Были учтены все пары кулоновского взаимодействия. Численный эксперимент для наночастицы был проведен только в микроканоническом ансамбле. Расчеты проводились в интервале температур 298–1198 К с шагом 200 К, для уточнения температуры фазового перехода в интервале 498 – 698 К было взято несколько дополнительных точек.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена температурная зависимость энтальпии образования LiF, полученная с помощью метода МД для объема фазы, в сравнении с экспериментальной зависимостью. Видно, что температура плавления LiF, рассчитанная нами, неплохо согласуется с определенной экспериментально (1122 К [16]). Достаточно близки и энтальпии фазового перехода: ΔH (МД) = 32 кДж/моль, ΔH (эксп) = 27 кДж/моль [16]. Из этих величин следует, что описанная с помощью МД система имеет свойства, близкие к реальным свойствам кристалла.

На рис. 2 представлены проекции траекторий движения ионов в объеме фазы LiF при различных температурах на плоскость Oyz . Видно, что степень смещения ионов лития со своих равновесных позиций с увеличением температуры возрастает, при этом происходит термическое расширение кристалла. Однако до температуры плавления не происходит перемещения ионов, как лития, так и фтора из своих кристаллографи-

ческих позиций в соседние. Выше температуры плавления (1122 К) ионы покидают свои позиции, кристаллическая структура нарушается, и фторид лития переходит в расплавленное состояние. Остов кристаллической структуры еще сохраняется вблизи температуры плавления (1148 К), а при дальнейшем повышении температуры исчезает. Такое поведение свидетельствует о применимости островной модели [17] для плавления фторида лития.

До температуры плавления с ростом температуры наблюдается увеличение среднеквадратичного смещения (СКС) ионов, однако выхода из своих позиций и, следовательно, самодиффузии не происходит. В реальных кристаллах фторида лития вследствие неидеальности кристаллической структуры существует самодиффузия ионов лития, однако она пренебрежимо мала.

Из угла наклона временных зависимостей СКС можно найти коэффициенты самодиффузии ионов лития в расплаве LiF по уравнению:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D_s = \Delta r^2 / 6t. \quad (4)$$

Найденные значения коэффициентов самодиффузии ионов лития хорошо согласуются с полученными ранее расчетными [18, 19] и с экспериментальными [20] данными. Различие наших и литературных данных не превышает 25%.

На рис. 3 представлены радиальные функции распределения пары Li–F для объема фазы, свидетельствующие о фазовом переходе при 1122 К. Для низких температур отчетливо видны шесть разрешенных пиков, между первыми пиками кривые спадают до нуля. Такое поведение характерно для твердых тел [21]. В расплаве радиальная функция распределения размывается до трех неразрешенных максимумов.

Вид радиальных функций распределения пары Li–F для наноразмерной частицы, представленных на рис. 4, указывает на фазовый переход в системе в интервале 498–698 К. Более подробное исследование этого температурного интервала показало наличие фазового перехода вблизи 520 К. При этом в отличие от объема фазы после фазового перехода вид функции радиального распределения с ростом температуры не изменяется, что свидетельствует о резком переходе в расплавленное состояние, причем в отличие от объема фазы, остов кристаллической структуры не сохраняется.

При увеличении температуры происходит термическое расширение наночастицы, сопровождающееся сглаживанием поверхности вследствие сил поверхностного натяжения. Из зависимостей СКС видно, что процесс самодиффузии ионов в нанокристалле LiF начинается при 520 К. На рис. 5 приведены коэффициенты самодиффузии ионов лития в наноразмерном кристалле в сравнении с коэффициентами диффузии в объеме фазы. Коэффициенты самодиффузии ионов лития в объе-

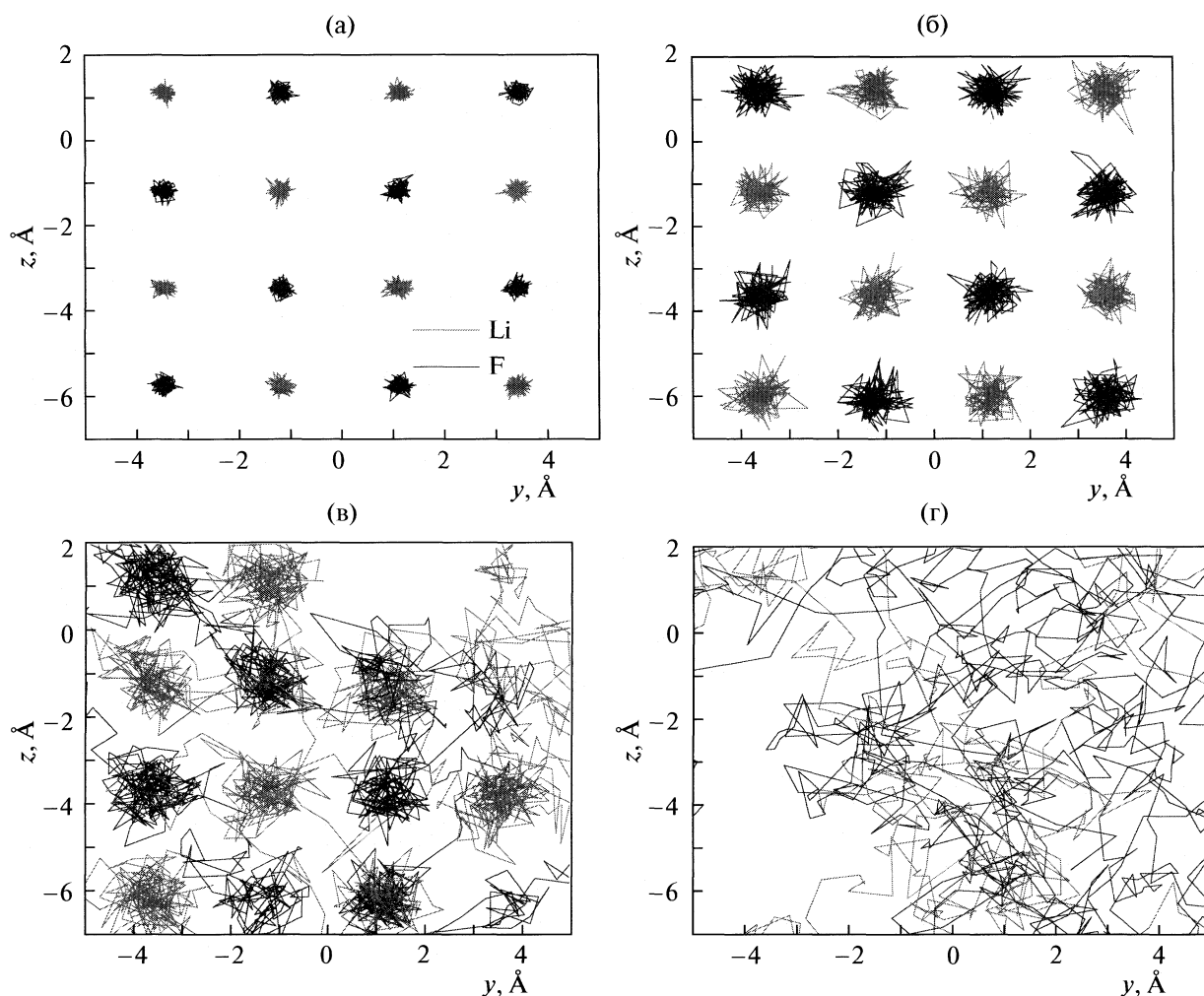


Рис. 2. Траектории движения ионов Li^+ и F^- в объеме фазы LiF при различных температурах: а – 298, б – 1098, в – 1148, г – 1298 К.

ме расплава значительно выше, чем в наноразмерной частице при сравнимых температурах. Этот феномен связан, скорее всего, с влиянием поверхностной энергии на подвижность ионов в наночастице.

Таким образом, рассчитанные парные потенциалы достаточно точно описывают физические свойства LiF и позволяют провести корректный численный эксперимент методом МД.

Найденная температура плавления и коэффициенты самодиффузии в объеме фторида лития близки к экспериментальным данным [16, 20]. При переходе к частице с линейным размером ~ 2 Å наблюдается снижение температуры плавления на ~ 600 К. В твердом состоянии, как в объеме кристалла, так и в наночастице заметной самодиффузии ионов лития не наблюдается. При температуре выше 520 К наночастица находится в расплавленном состоянии. Соответственно в температурном интервале 520–1122 К коэффици-

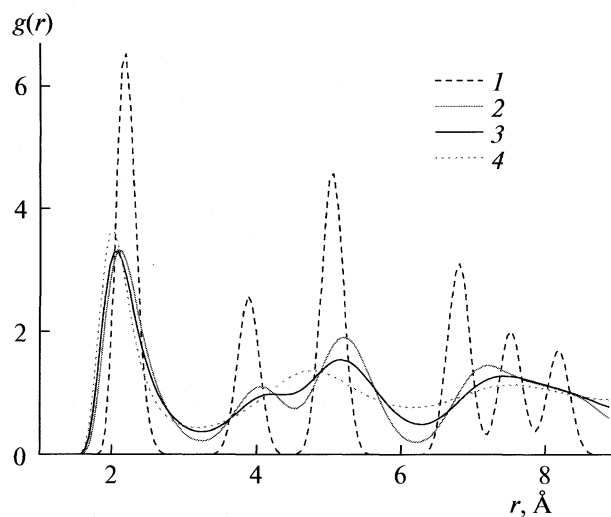


Рис. 3. Радиальные функции распределения ионной пары Li–F в объеме фазы LiF при различных температурах: 1 – 298, 2 – 1098, 3 – 1148, 4 – 1198 К.

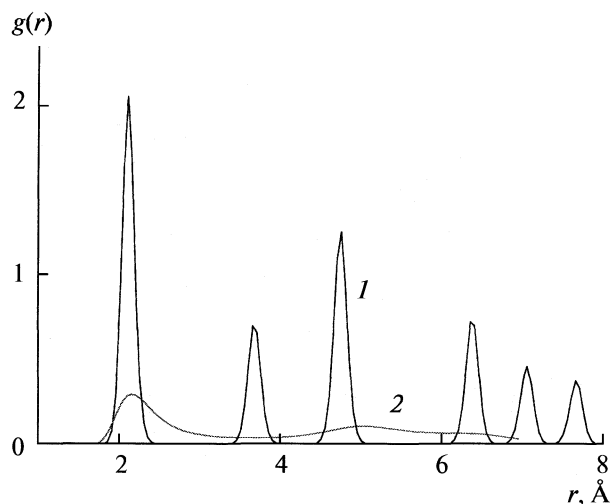


Рис. 4. Радиальные функции распределения Li – F в наноразмерной частице фторида лития при 498 (1) и 698 К (2).

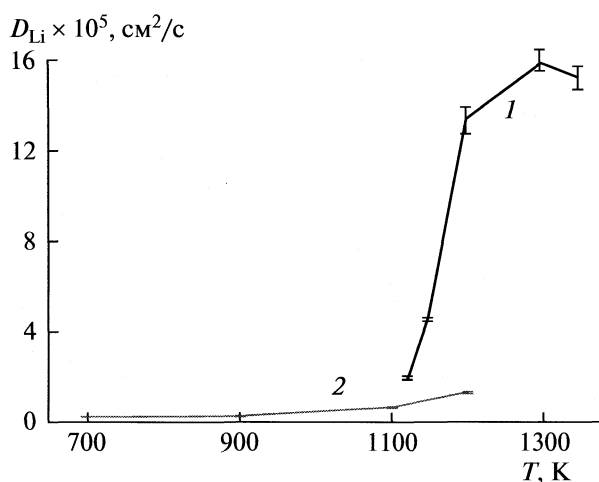


Рис. 5. Расчетные значения коэффициентов самодиффузии ионов лития в объеме фазы (1) и в наночастице (2).

енты самодиффузии ионов лития в наночастице превышают коэффициенты самодиффузии в объеме фторида лития. Это указывает на возможность значительного увеличения ионной проводимости в указанном температурном интервале при переходе к наноразмерному LiF.

Авторы выражают глубокую благодарность Daresbury Laboratory за программный пакет

DL_POLY, а также ИММ УрО РАН за предоставление вычислительных мощностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шич А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПб.:Изд-во СПб. ун-та, 2000. 616 с.
2. Галицкий И.Н., Морачевский А.Г., Демидов А.И. Твердые электролиты с проводимостью по ионам лития. Л., 1984. 50 с. – Деп. в ВИНТИ 15.06.84, № 3990-84.
3. Баталов Н.Н., Желтоножко О.В., Зарембо С.Н. и др. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 4. С. 394.
4. Robertson A. D., West A. R., Ritchie A. G. // Solid State Ionics. 1997. V. 104. № 1/2. P. 1.
5. Shannon R.D., Taylor B.E., Englisch A.D., Berzins T. // Electrochem. Acta. 1977. V. 22. № 7. P. 783.
6. Sato H., Kikuchi R. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 677.
7. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992. 264 с.
8. Weppen W., Huggins R.A. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 1. P. 35.
9. Jaskon B.J.H., Young D.A. // J. Phys. and Chem. Solids. 1969. V. 30. № 8. P. 1973.
10. Kumar A., Shahi K. // Solid State Comm. 1995. V. 94. № 9. P. 813.
11. Agrawal R.C., Gupta R.K. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 1131.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
13. Widmark P.O., Malmqvist P.A., Roos B. // Theor. Chim. Acta. 1990. V. 77. P. 291.
14. Картоотека JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1995, 4-857.
15. The DL_POLY Project. W. Smith, T. Forester, TCS Division, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, England.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1986.
17. Строение расплавленных солей / Под. ред. Е.А. Укше. М.: Мир, 1966. 431 с.
18. Rahman, Fowler R.H., Narten A.H. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 3010.
19. Clotti G., Joroueb G. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 4261.
20. Van der Graaf, Ph. D. Thesis, Univ. Amsterdam (June 1981).
21. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СОРБЦИЯ СРЕДНЕМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕПТИДОВ СИЛИКАГЕЛЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ФУЛЛЕРЕНОМ

© 2010 г. Е. Ю. Меленевская*, А. В. Грибанов*, Н. Г. Подосенова**

Российская академия наук

** Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

E-mail: melen@hq.macro.ru

*** Институт аналитического приборостроения, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 04.07.2008 г.

Исследованы адсорбционные свойства силикагелей (исходных и прошедших обработку) и силикагелей, модифицированных фуллереном (фуллерен силикагелевых наносистем) по отношению к средномолекулярным пептидам плазмы крови ишемического происхождения. Установлена высокая адсорбционная емкость наносорбентов. Влияние фуллерена на состояние поверхности силикагелей изучено методом твердотельного ЯМР. Показано увеличение доли силанолов на поверхности сорбента. Выявлено, что наличие фуллерена C_{60} в наносорбентах обеспечивает протекание окислительных реакций адсорбированных пептидов, т.е. хемосорбцию метаболитов.

Получение новых органических и неорганических фуллеренсодержащих наноматериалов вызывает возрастающий интерес, так как открывает ряд перспектив при решении задач оптики, фото-, электрохимии и др. Предметом наших исследований на протяжении последних 10 лет было изучение адсорбции атерогенных компонентов плазмы крови [1–3] фуллеренсиликагелевой системой. Выявлена высокая специфичность такой системы по отношению к атерогенным липопротеидам низкой плотности, что позволило рекомендовать ее как адсорбент для профилактики и лечения атеросклероза методом эфферентной терапии. В работе [4] были сопоставлены адсорбционные свойства фуллерен силикагелевых систем и аналогичной системы, полученных различными методами, по отношению к средномолекулярным пептидам (СМП) плазмы крови ишемического происхождения.

Концентрация СМП, согласно теории эндогенной интоксикации [5, 6], является интегральным показателем метаболических нарушений в организме. Как показано в работе [7], при наличии в плазме крови пациентов высокой концентрации пептидов с массами 800–1000 Да возрастает тяжесть клинического течения ишемической болезни сердца. Выявлена высокая специфичность адсорбционных свойств фуллеренсиликагелевой системы, что позволило также рекомендовать ее как адсорбент для профилактики и лечения ишемии методами эфферентной терапии. Наблюдаемая специфическая способность удаления токсинов связывается нами с наличием в силикагеле фуллерена, а характер и сила взаимодействий между компонентами системы исследованы нами методами оптической и ЯМР спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали аморфный силикагель КСК с диаметром пор $150\text{\AA}$, удельной поверхностью $150\text{ м}^2/\text{г}$ и фуллерен фирмы “Фуллереновые технологии”, классификации C_{60} 99.5 мас. %. Для получения композита применяли твердофазный способ введения фуллерена в пористую структуру силикагеля [7]. Он включает процедуру растирания силикагеля в присутствии C_{60} на магнитной мешалке в цельнопаянной колбе после вакуумирования ее до остаточного давления 10^{-6} мм рт.ст. с одновременным прогревом образца при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ в течение 5–7 ч. Такой режим позволяет удалить поверхностный слой воды и активировать поверхность силикагеля, сохраняя координационно-связанную воду. После отпаивания от вакуумной системы колбу помещали на магнитную мешалку, и процесс твердофазного введения C_{60} продолжался еще 120 ч. Выделение СМП из плазмы крови осуществляли осаждением крупномолекулярных белков плазмы крови метанолом при объемном соотношении метанола и нативной плазмы крови 3:1 [8]. СМП растворяли в стандартном изотоническом растворе натрия хлорида (рН 7.4).

Адсорбционные свойства силикагелей определяли в статических условиях с использованием стеклянных пробирок (10 мл). К 500 мг сухого силикагеля добавляли 2 мл раствора СМП и перемешивали в течение 30 мин. Затем растворы центрифугировали и определяли остаточные концентрации СМП в растворе. Для десорбции СМП с адсорбента последний дважды промывали изотоническим раствором (10 мл) с использованием центрифугирования, заливали 0.3 н. раствором NaOH (5 мл) и перемешивали. Отбор проб над ад-

Характеристики раствора СМП после контакта с исследованными образцами силикагеля

Образцы	$K_{эл}$	$K_{дес}$	$W_{связ}$	$K_{дес}/K_{эл}$	$W_{связ}/K_{эл}$
№ 1	0.54	0.1	0.43	0.185	0.8
№ 107	0.76	0.17	0.59	0.22	0.78
№ 104	0.80	0.52	0.66	0.65	0.82
№ 103	0.73	0.26	0.47	0.36	0.59

Примечание. Для исходного силикагеля $K_{эл} = 0.10$.

сорбентом для определения концентрации десорбированных СМП проводили через 30 мин.

Оптическую плотность определяли для каждого образца адсорбента и для растворов СМП: исходного, остаточного после контакта с адсорбентом и десорбированного с адсорбента. Относительные концентрации СМП рассчитывали как площади под спектральными кривыми: $s_{исх}$, $s_{ост}$, $s_{дес}$ соответственно. Кроме того, рассчитывали $s_{разн}$, характеризующие содержание СМП, необратимо связанных с адсорбентом в процессе контакта. Вычитанием спектров исходного и остаточного растворов СМП определяли разностные спектры и рассчитывали следующие параметры адсорбции: коэффициент элиминирования $K_{эл} = [(s_{исх} - s_{ост}) = s_{разн}]/s_{исх}$; коэффициент десорбции $K_{дес} = s_{дес}/s_{исх}$ и долю СМП, необратимо связанных с адсорбентом, $W_{связ} = (s_{разн} - s_{дес})/s_{исх}$ (таблица).

Спектры ЯМР высокого разрешения получали на спектрометре MSL300 (Брукер) на частотах ^1H —300 МГц, ^{13}C —75.4 МГц и ^{29}Si —59.6 МГц по стандартной методике с вращением образца (со скоростью 5–7 и 16 кГц) под “магическим углом” и использованием передачи поляризации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены данные расчета $K_{эл}$, $K_{дес}$ и $W_{связ}$, выполненного на основании оптических спектров поглощения растворов СМП после их адсорбции и десорбции на следующих образцах силикагеля: исходного; прогретого при 650°C (№ 1); подвергнутого механической деформации путем его растирания в ступке при комнатной температуре на воздухе (№ 107); содержащего молекулы фуллерена, вводимые твердофазным (№ 104) и жидкофазным методами (№ 103), как описано ранее [1–3]. Условия подготовки образцов № 1 и № 107 сопоставимы с условиями твердофазного введения молекул фуллерена. Наименьшие значения $K_{эл}$ наблюдаются для образца исходного силикагеля. Различие в величинах сравниваемых параметров адсорбции зависит от способа подготовки силикагеля. К наибольшим изменениям адсорбционных свойств силикагеля приводят механическая деформация и присутствие молекул фуллерена в его структуре (№ 104).

Малые значения коэффициентов адсорбции СМП на исходном силикагеле выявляют низкую реакционную способность гидроксильных групп, протонодонорных и электроноакцепторных центров, присутствующих на поверхности силикагеля [9–11], по отношению к молекулам пептидов или низкое содержание силанолов ($\text{Si}-\text{OH}$) в исходном сорбенте. Поэтому наблюдаемый рост $K_{эл}$ при термическом прогревании силикагеля при 650°C (образец № 1) и механической деформации (образец № 107), как видно из таблицы, происходит за счет изменения свойств поверхности.

Поверхность исходного силикагеля содержит преимущественно аморфную структуру в массе (SiO_2), а также силандиольные ($\text{Si}(\text{OH})_2$), силанольные ($\text{Si}-\text{OH}$) гидроксильные группы и гидроксильнована далеко не полностью [12]. Согласно [9–11], на поверхности силикагеля в зависимости от условий подготовки силикагеля (прогрев, насыщение парами воды и др.) образуются новые адсорбционные центры. Выявлено, что образцы силикагеля, прокаленные при температурах ниже 700°C, способны к полной регидратации.

В настоящее время принята точка зрения, согласно которой, особенности протекания и механизмы термического дегидроксилирования силикагеля обусловлены образованием напряженных дисилоксановых мостиков. Отрыв гидроксильных групп при высоких температурах за счет гомолитического разрыва связей $\text{Si}-\text{OH}$ был выявлен методом десорбционно-полевой масс-спектрометрии в [9]. Он приводит к образованию поверхностных радикалов Si^* и OH^* , которые не устойчивы, так как наличие свободных радикалов не было зафиксировано методом ЭПР при термическом дегидроксилировании.

Однако, образование свободных радикалов Si^* и SiO^* (последние образуются в результате реакции рекомбинации $\text{Si}-\text{OH} + \text{OH}^* = \text{SiO}^* + \text{H}_2\text{O}$), происходящее при дегидратации и механическом воздействии на силикагель в присутствии фуллерена C_{60} (условия получения твердофазного образца), приведет к присоединению радикалов к C_{60} . Согласно [13, 14], механическая деформация силикагеля также приводит к изменениям свойств поверхности вследствие гомолитического расщепления связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и образования активных поверхностей, что предопределяет рост ее адсорбционной способности.

Из данных таблицы следует, что образец фуллеренсиликагелевой системы (№ 104), полученной твердофазным методом, имеет наибольшие значения $K_{эл}$. В свою очередь, отличие величин $K_{эл}$ фуллеренсиликагелевых систем выявляют значения условий введения молекул фуллерена. При твердофазном способе введения молекул фуллерена в силикагель в процессах термического прогрева и механической деформации поверхности силикагеля в отсутствие растворителя (по сравнению с жидкофазным способом введения

фуллерена) происходит необратимое связывание ее с молекулами фуллерена, и на поверхности силикагеля образуются дополнительные центры адсорбции СМП ишемического происхождения.

На рис. 1 приведены оптические спектры поглощения исходных СМП и десорбированных с поверхности силикагелей, а также их разностные спектры. Наибольшее отличие наблюдается для спектров СМП, десорбированных с образца № 104 (спектр имеет бимодальный характер). Из данных таблицы следует, что наименьшие значения $K_{\text{дес}}$ и $W_{\text{дес}}$ характерны для образца № 1, а наибольшие для образца фуллеренсиликагелевой системы № 104. Обращает на себя внимание тот факт, что сумма отношений $K_{\text{дес}}/K_{\text{эл}}$ и $W_{\text{связ}}/K_{\text{эл}}$ для образцов силикагелей, подвергнутых только внешним воздействиям (прогревание и механическая деформация) равна 1, так же как и для фуллеренсиликагелевой системы, полученной жидкофазным методом. В то же время сумма этих отношений для фуллеренсиликагелевой системы, полученной твердофазным методом, как видно из таблицы, больше 1. Этот экспериментальный факт может быть связан с изменением механизма адсорбции некоторых фракций СМП на образце № 104 в результате протекания химического взаимодействия.

Процесс хемосорбции объясняет изменение адсорбционных параметров: необратимое связывание СМП с силикагелем и увеличение $K_{\text{эл}}$. Ранее нами было также выявлено [2, 3] химическое взаимодействие липопротеидов низкой плотности (ЛПНП) с силикагелем, модифицированным (жидкофазно) молекулами C_{60} , сопровождающееся образованием пероксидных продуктов, протекающее по свободнорадикальному механизму. Это позволило сделать вывод, что адсорбция ЛПНП на образцах силикагеля в присутствии молекул фуллерена происходит по двум механизмам: физическому и химическому [2, 3]. В случае фуллеренсиликагелевой системы, полученной твердофазно, образующиеся адсорбционные центры, по-видимому, также обеспечивают хемосорбцию различных полярных соединений и, таким образом, предопределяют увеличение его сорбционной способности.

Доказательством присутствия новых адсорбционных центров на поверхности дегидратированного силикагеля является хемосорбция красителей [11], а также O_2 и NO . В случае механической деформации силикагеля, с точки зрения механохимии [13], расщепление связей $Si-O-Si$, далее приводящее к образованию свободных радикалов, способных инициировать реакции, обеспечивающие прочное связывание его с молекулами фуллерена, которые, согласно [15, 16], могут быть центрами образования ковалентных связей с аминокруппами СМП.

О характере взаимодействия молекул фуллерена с силикагелем можно судить на основании комплексного магниторезонансного анализа ис-

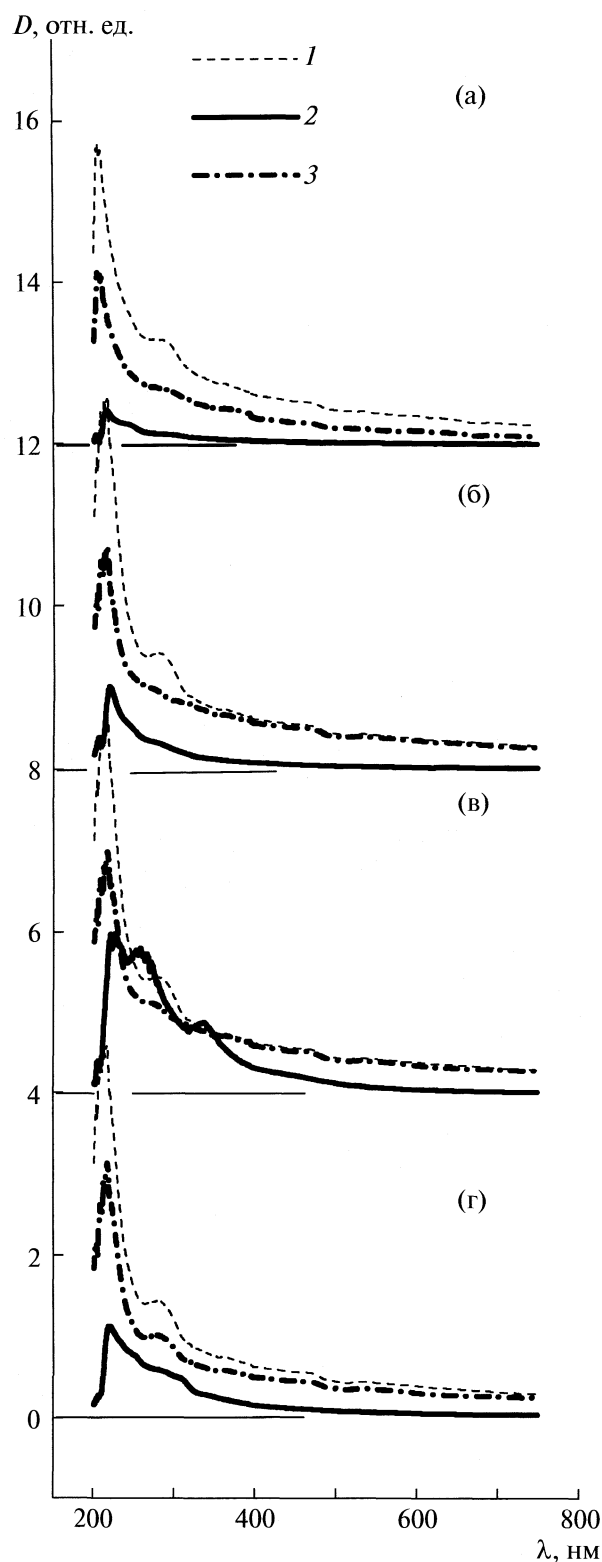


Рис. 1. Разностные спектры оптического поглощения растворов СМП после десорбции с адсорбентов: а – адсорбент № 1, б – адсорбент № 107, в – адсорбент № 104, г – адсорбент № 103; 1 – исходный раствор СМП, 2 – после десорбции с адсорбента, 3 – разностный спектр (т.е. необратимая сорбция).

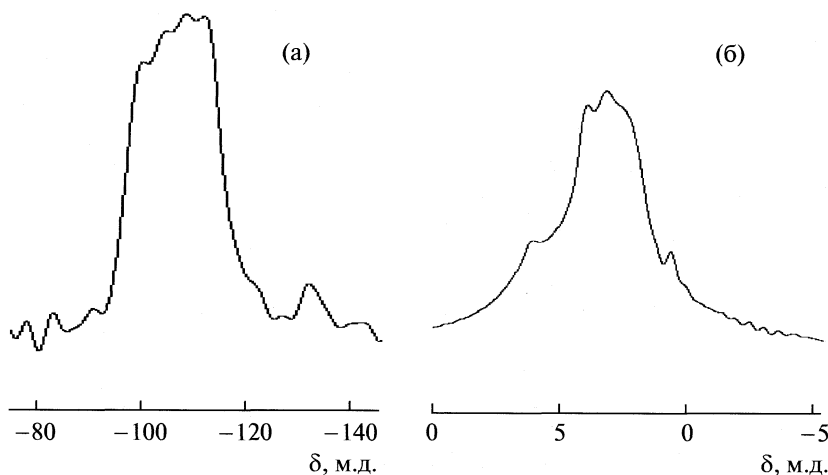


Рис. 2. Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле исходного силикагеля: а – на ядрах ^{29}Si , сигнал – 108.2 м.д.; б – на протонах ^1H сигналы 6.01, 3.92, 3.18, 0.63 м.д.

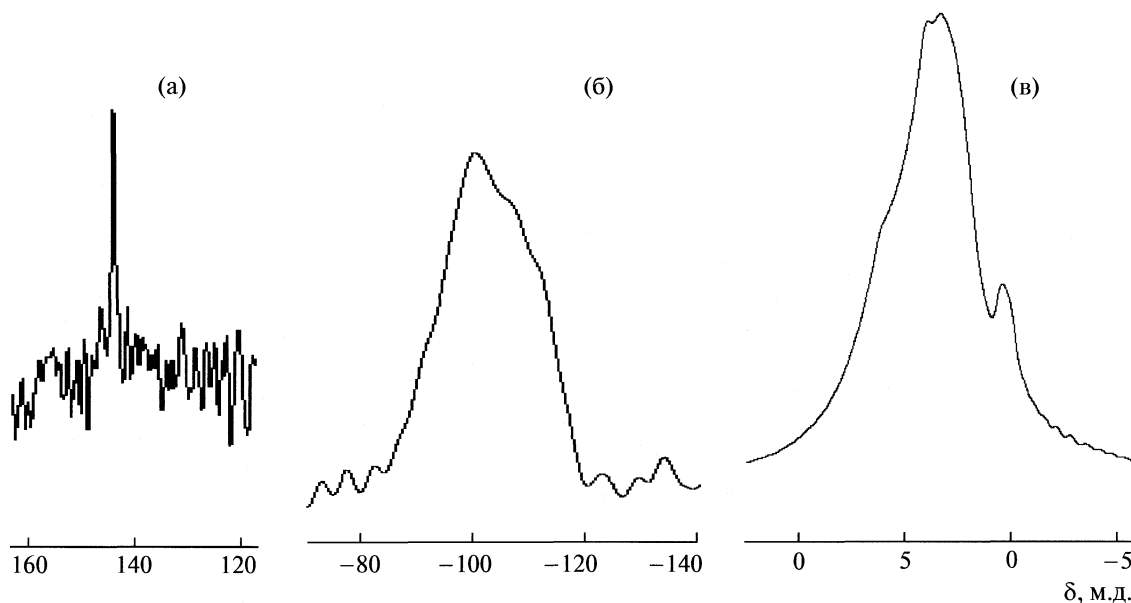


Рис. 3. Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле силикагеля, модифицированного фуллереном C_{60} твердофазным способом: а – на ядрах ^{13}C , сигнал 143 м.д.; б – на ядрах ^{29}Si , сигнал – 100 м.д.; в – на протонах ^1H , сигналы 4.13, 3.59, 3.26, 0.37 м.д.

ходных и модифицированных образцов адсорбента в твердом теле на различных ядрах: ^1H , ^{13}C и ^{29}Si . Спектр ^{13}C обработанного механически адсорбента (рис. 2а) содержит только одну линию поглощения, характерную (143 м.д.) для фуллерена, что указывает на наличие фуллерена C_{60} в силикагеле. Спектр практически не меняется после обработки адсорбента растворителями и при прогреве вплоть до 400–500°C.

Протонные спектры (рис. 2б и 3в) выявили некоторое различие между состоянием исходного силикагеля и силикагеля в присутствии фуллерена, активированного механической деформацией. В структуре спектра видны слабозапрещенные сигналы протонов воды и гидроксильных групп

силанолов и силандиолов. Вода, согласно [9, 10], может удерживаться на поверхности кремнезема как за счет связи с координационно-ненасыщенными атомами кремния силанольных групп, так и за счет водородных связей с силанолами (3.2 и 4.0–6.0 м.д.). Сигналы протонов характеризуются четырьмя отличными друг от друга химическими сдвигами, которые, по-видимому, отражают различные по силе связывания и расположению вблизи поверхности силикагеля гидроксильные группы молекул адсорбированной воды. Основным отличием протонного спектра исходного силикагеля и силикагеля в присутствии молекул фуллерена является некоторое смещение одного из сигналов (наиболее экранированного) от 0.63

до 0.37 м.д. Несмотря на недостаточное разрешение протонного спектра (но с учетом того, что это — спектр твердой фазы), можно утверждать, что смещение наиболее экранированного сигнала ^1H от протонов воды от 0.63 до 0.37 м.д. явно выражено. На наш взгляд, этот сигнал может быть отнесен к протонам молекулы воды, координационно-связанной с вакантными орбиталями кремния. Усиление экранирования этого сигнала может быть обусловлено присутствием гидrofобной молекулы фуллерена.

Спектры ^{29}Si исходного силикагеля (рис. 2а) и силикагеля, в присутствии молекул фуллерена (рис. 3б), практически идентичны в обоих импульсных режимах. Спектр в режиме передачи поляризации от протона к кремнию в силикагеле, содержащем фуллерен, несколько изменен. Наличие фуллерена в исследуемой системе проявляется в перераспределении интенсивностей сигналов кремния, а именно, сигнал с $\delta = -100$ м.д. становится доминирующим, в то время как в исходном силикагеле среди почти одинаковых сигналов доминировал с $\delta = -108.2$ м.д. Согласно отнесениям сигналов ^{29}Si для гидратированного на воздухе аэросила [13], перераспределение интенсивности сигналов в спектре ^{29}Si в силикагеле в присутствии фуллерена (от -108.2 до -100 м.д.) должно указывать на повышение вклада силанольных групп на поверхности силикагеля, что существенно изменяет адсорбционную способность данного образца. Отметим, что аналогичные изменения в спектрах ЯМР наблюдали ранее при химической модификации силикагеля фтором [17]. Так, при прогреве силикагеля уже при 650°C (образец № 1) по данным ЯМР-спектроскопии относительное содержание силанольных ($\text{Si}-\text{OH}$) гидроксидов на поверхности силикагеля значительно возрастает (сигнал с $\delta = -101$ м.д. в спектре ^{29}Si является основным).

Результаты проведенных исследований фуллеренсиликагелевой системы методом ЯМР-спектроскопии позволяют предполагать, что свободные радикалы, образованные при механической деформации и термическом прогревании, приводят к значительному связыванию силикагеля с молекулами C_{60} . Образующиеся связи не разрушают ни “хороший” растворитель, ни нагревание в отличие от фуллеренсиликагелевой наносистемы, полученной жидкостным методом (образец № 103). В то же время увеличение доли силанольных гидроксидов на поверхности твердофазного образца повышает его гидрофильность (несмотря на гидрофобность молекул фуллерена), а тем самым, и его сорбционные свойства по отношению к СМП ишемического происхождения. Наличие фуллерена, прочно связанного с поверхностью силикагеля, способствует протеканию окислительных реакций, обуславливающих химический характер адсорбции.

Таким образом, адсорбция СМП ишемического происхождения обусловлена химическими свойствами функциональных групп самих молекул СМП и адсорбционных центров силикагеля, образованных в процессах термического прогрева и механической деформации или введения фуллерена в систему. Методом твердотельной ЯМР-спектроскопии выявлено изменение электронных плотностей кремния и протонов адсорбированной воды в структуре силикагеля в присутствии фуллерена. Наблюдаемые изменения могут быть обусловлены как образованием донорно-акцепторных связей между фуллереном и кремнием, так и увеличением доли силанольных гидроксидов на поверхности силикагеля, что способствует повышению сорбционной способности твердофазной фуллеренсиликагелевой композитной системы.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00499), а также Санкт-Петербургскому научному центру (междисциплинарный проект) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подосенова Н.Г., Седов В.М., Кузнецов А.С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1459.
2. Подосенова Н.Г., Седов В.М., Шаронова Л.В., Дричко Н.В. // Там же. С. 2037.
3. Седов В.М., Подосенова Н.Г., Кузнецов А.С. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 61.
4. Галль Л.Н., Подосенова Н.Г., Меленевская Е.Ю. и др. // Эфферентная терапия. 2008. Т. 14. № 1. С. 9.
5. Малахова М.Я., Соломенков А.В., Беляков Н.А., Владыка А.С. // Лаб. дело. 1987. № 3. С. 224.
6. Галктионов А.Г., Цейтин В.М., Леонова В.И. // Биоорг. химия. 1984. Т. 1. № 10. С. 5.
7. Ратникова О.В., Тарасова Э.В., Меленевская Е.Ю. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2004. Т. 46А. № 7. С. 1211.
8. Малахова М.Я. // Эфферентная терапия. 1995. Т. 1. № 1. С. 61.
9. Чуйко А.А. Кремнеземы в медицине и биологии // Сб. трудов. Киев, 1993. С. 4–41.
10. Айлер Р. // Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 857–901.
11. Ласкорин Б.Н. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. М.: Атомиздат, 1977. 300 с.
12. Липпмаа Э.Т., Самосон А.В., Брей В.В., Горлов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 55. С. 403.
13. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 53. № 11. С. 1769.
14. Бобышев А.А., Радциг В.А. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 45.
15. Давыдов В.Я., Хохлова Т.Д. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1292.
16. Davydov V.Ya., Filatova G.N., Khohlova T.D. // Science and Technology. Mol. Mat. V. 10. P. 125.
17. Голованова Г.Ф., Квливидзе В.И., Киселев В.Ф. // Связанная вода в дисперсных системах. М.: Изд-во МГУ, 1977. Вып. 4. С. 178–209.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КОНКУРЕНТНАЯ АДСОРБЦИЯ ВОДЫ И ТОЛУОЛА НА ИОНООБМЕННИКЕ КУ-2-8 В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

© 2010 г. С. И. Карпов*, Ф. Ресснер**, В. Ф. Селеменев*, М. В. Матвеева*

*Воронежский государственный университет

**Институт общей и прикладной химии, Университет им. Карла фон Оссиетцки, Ольденбург, Германия

E-mail: karsiv@pochta.ru

Поступила в редакцию 29.10.2008 г.

Рассчитаны индексы гидрофобности по процедуре Вейткампа ряда ионообменных систем, включающих адсорбированные ароматические аминокислоты. Определение индексов гидрофобности основано на конкурентной адсорбции воды и толуола из их смеси. Показано, что сильнокислотный ионообменник КУ-2, обладая гидрофильными свойствами, преимущественно сорбирует молекулы воды при ее конкурентном поглощении из смеси с парами толуола. Установлено, что насыщение ионообменника аминокислотами приводит к значительному снижению его сорбционной способности, что обусловлено структурообразованием аминокислот и снижением проницаемости ионообменников. Сделан вывод, что насыщение ионообменника аминокислотой приводит не только к уменьшению сорбции воды, но и снижению сорбции гидрофобного толуола, что не позволяет говорить об увеличении гидрофобности в целом.

Рассмотрение сорбции ионов и молекул органических веществ неразрывно связано с транспортом растворителя в фазе ионообменника. Ограниченная растворимость аминокислот, участие растворителя (воды) в ион-дипольных, диполь-дипольных взаимодействиях, а также влияние на гидрофобные взаимодействия между сорбентом и сорбатом, обуславливает значительные трудности в описании и моделировании процессов ионообменного разделения и выделения физиологически активных веществ. Ограниченность экспериментальных данных по набуханию ионообменников не позволяет однозначно описывать, количественно оценивать и характеризовать массоперенос воды в ионообменнике.

Несмотря на относительную сложность процесса гидратации ионообменников измерение сорбции воды позволяет исследовать гидрофобность (гидрофильность) поверхности. В работах [1, 2] предложен метод оценки гидрофобности сорбентов по данным конкурентной адсорбции воды и толуола из паровой фазы. Количественной мерой гидрофобности/гидрофильности предложено использовать “Индекс гидрофобности” (Hydrophobicity Index – *HI*), который определяется из выходных кривых адсорбции воды и толуола. Адсорбция воды из смеси с толуолом позволяет оценить гидрофобность поверхности, определить механизм массопереноса веществ в фазе сорбента, а

также установить доступность (наличие) пор, в которых могло бы иметь место ионообменное и не-обменное закрепление аминокислот.

Цель настоящей работы состоит в анализе сорбции воды катионитом КУ-2-8 и ее изменении при насыщении сорбента фенилаланином (Phe), тирозином (Tyr) и триптофаном (Trp) по выходным кривым сорбции воды и толуола из их смеси в потоке азота; определение индексов гидрофобности катионита КУ-2-8 по процедуре Вейткампа [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию воды и толуола изучали на полимерном катионообменнике КУ-2-8 в Н-форме. Для установления влияния аминокислот на поглощение воды предварительно приводили в контакт образцы сильнокислотного катионообменника КУ-2-8 массой $m = 1.0$ г с растворами аминокислот с концентрациями от 0.001 до 0.030 моль/л. При изучении адсорбции воды на катионите, насыщенном тирозином, сорбент предварительно приводился в контакт с растворами аминокислоты с концентрациями от 0.0003 до 0.0025 моль/л. Меньшая концентрация цвиттерлита в растворе обусловлена меньшей растворимостью тирозина в воде. После насыщения ионообменника аминокислотами ионит термостатировали при температуре 383 ± 5 К в течение 13 ч в реакторе при непрерывной продувке азота для удаления адсорбированной воды.

Схема установки по изучению конкурентной сорбции представлена на рис. 1. Для определения индекса гидрофобности смесь паров воды ($p_w = 3.13$ кПа) и толуола ($p_{tol} = 3.82$ кПа) пропускали через слой сорбента массой 0.72 г при температуре 328 ± 5 К. В качестве газа-носителя использовали азот со скоростью потока ~ 11.0 мл/мин. Поток газа, прошедшего через колонку с катионитом, анализировали каждые 3 мин, используя газовый хроматограф с капиллярной колонкой и кондуктометрическим детектором. Объем пробы составлял 1.0 мл. Массу адсорбированной воды и толуола рассчитывали из полученных выходных кривых по формулам:

$$m_w^{sorb} = v\Delta t(m_w^0 - m_w^t), \quad (1)$$

$$m_{tol}^{sorb} = v\Delta t(m_{tol}^0 - m_{tol}^t), \quad (2)$$

где m_w^{sorb} и m_{tol}^{sorb} — масса сорбированной воды и толуола соответственно, мг; v — объемная скорость газа-носителя, мл/мин; Δt — время между пробоотбором, мин; m_w^0 и m_{tol}^0 — масса воды и толуола соответственно, прошедших через реактор за время Δt , мг; m_w^t и m_{tol}^t — масса сорбированной воды и толуола соответственно за время Δt , мг. Массу воды и толуола можно рассчитать исходя из площади хроматографических пиков воды и толуола с использованием калибровочного коэффициента k_i , показывающего какова масса воды соответствует единице площади хроматографического пика.

Таким образом, масса адсорбированных веществ была рассчитана по формуле

$$m_i^{sorb} = v\Delta t k_i \sum_i \Delta S_i, \quad (3)$$

где i — индекс вещества; $\Delta S_i = S_i^0 - \frac{S_n - S_{n-1}}{2}$ — разность в площадях хроматографических пиков вещества в пробе без адсорбции S_i^0 и при проведении процесса $(S_n - S_{n-1})/2$. При этом суммирование проводится для всех анализируемых проб, предполагая, что количество адсорбированного вещества будет находиться из среднеарифметического между площадями двух проб. Здесь S_{n-1} и S_n — площади хроматографических пиков $(n-1)$ - и n -ой проб.

Индекс гидрофобности был рассчитан как [1]:

$$HI = X_{tol}/X_w, \quad (4)$$

где X_{tol} и X_w — доли адсорбированного толуола и воды соответственно.

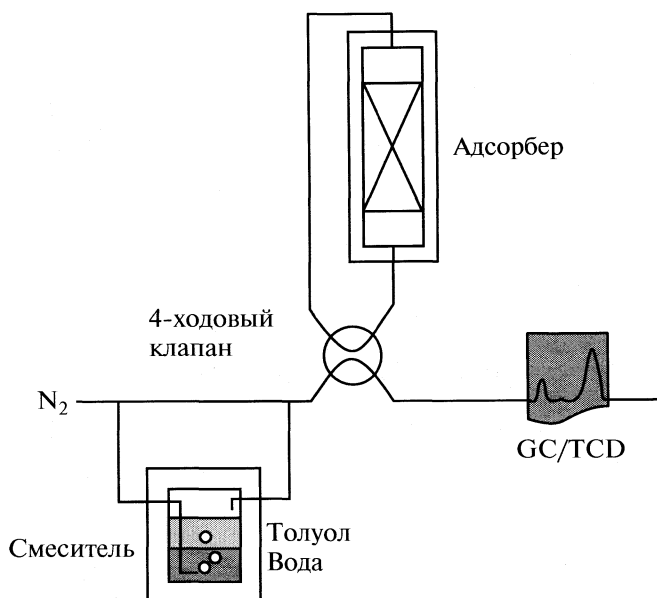


Рис. 1. Схема установки по изучению конкурентной адсорбции воды и толуола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выходные кривые сорбции воды и толуола на катионите КУ-2-8

Как было показано в работах [1, 2] при изучении адсорбции воды и толуола на мезопористом сорбенте МСМ-41 вода выходит из реактора с сорбентом первой, что указывает на меньшее сродство данного сорбента по отношению к молекулам воды. Дальнейшее появление на выходе толуола сопровождается частичной десорбцией воды и выходная кривая сорбции проходит через максимум [2]. Рассчитанные в работах [1, 2] индексы гидрофобности ($HI = 10-40$) позволили авторам отнести МСМ-41 к гидрофобным адсорбентам.

Выходные кривые сорбции воды и толуола катионообменником КУ-2-8 в Н-форме получены в настоящей работе (рис. 2). Очевидно, что толуол в смеси с водой при температуре 50°C сорбируется в незначительной степени, о чем свидетельствует проскок на его выходной кривой уже в первые моменты пропускания смеси толуола и воды через реактор с ионообменником. Сорбция воды происходит более интенсивно. Проскок воды регистрируется только после 20 мин контакта с катионитом. При этом выходную кривую можно разбить на несколько частей, предполагая различный механизм сорбции воды и ее массоперенос в фазе ионита. В первые 10 мин происходит интенсивное поглощение молекул воды. Можно полагать, что в этом случае происходит сорбция на поверхности ионообменника. Поглощение молекул воды сорбентом лимитируется как набу-

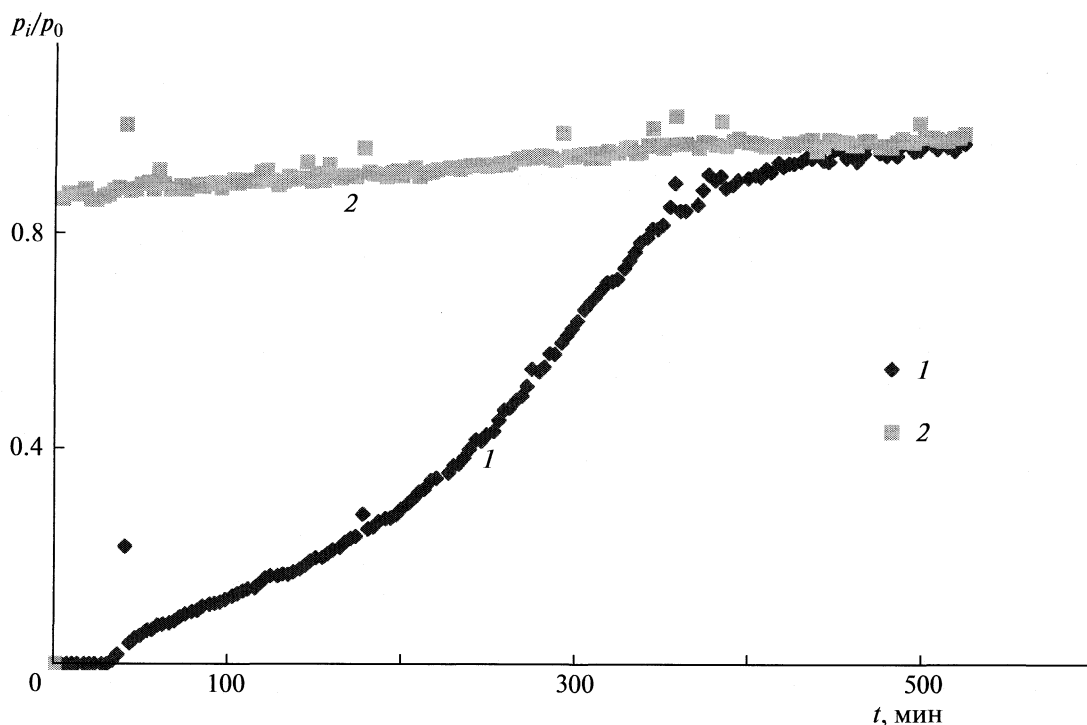


Рис. 2. Выходные кривые конкурентной адсорбции воды (1) и толуола (2) на катионите КУ-2-8 в Н-форме при температуре 328 ± 5 К.

ханием ионообменника, так и диффузией молекул воды в фазе сорбента. Как следствие медленной диффузии в фазе ионообменника сорбция воды продолжается более 400 мин прежде чем достигается насыщение ионита молекулами воды. Общий вид выходных кривых (рис. 2) указывает на значительную гидрофильность ионообменника, что обусловлено наличием сильноокислотных групп SO_3H . Незначительная сорбция толуола затрудняет определение индекса гидрофобности. При этом величина HI составила 0.8–2.0.

Влияние содержания аминокислоты в фазе сорбента на выходные кривые сорбции воды и толуола

Как отмечено в ряде работ [3, 4] аминокислоты способны участвовать в гидрофобных взаимодействиях, приводящих к вытеснению воды из фазы ионообменника. На рис. 3, 4 представлены выходные кривые адсорбции воды на образцах катионита после его контакта с растворами аминокислот. Изменение концентрации раствора, а также типа аминокислоты значительно меняет вид вы-

Таблица 1. Масса (m , мг/г) и количество вещества (Q , ммоль/г), сорбированного на образцах катионита КУ-2-8, предварительно насыщенных фенилаланином (Phe) в растворах различной концентрации (c , моль/л)

c	Q_{Phe}	m_w	Q_w	m_{tol}	Q_{tol}	HI
0	—	127 ± 12	7.07 ± 0.67	104 ± 30	1.13 ± 0.32	0.82 ± 0.25
0.001	0.13	51 ± 20	2.85 ± 1.11	60 ± 43	0.66 ± 0.47	1.18 ± 0.96
0.003	0.46	90 ± 13	5.00 ± 0.72	86 ± 45	0.94 ± 0.79	0.96 ± 0.52
0.010	2.73	14 ± 12	0.77 ± 0.66	23 ± 20	0.25 ± 0.22	1.66 ± 2.00
0.030	2.92	22 ± 14	1.25 ± 0.78	27 ± 22	0.29 ± 0.25	1.19 ± 1.30

Обозначения: Q_{Phe} — количество вещества аминокислоты, содержащегося в фазе сорбента до начала адсорбции воды и толуола.

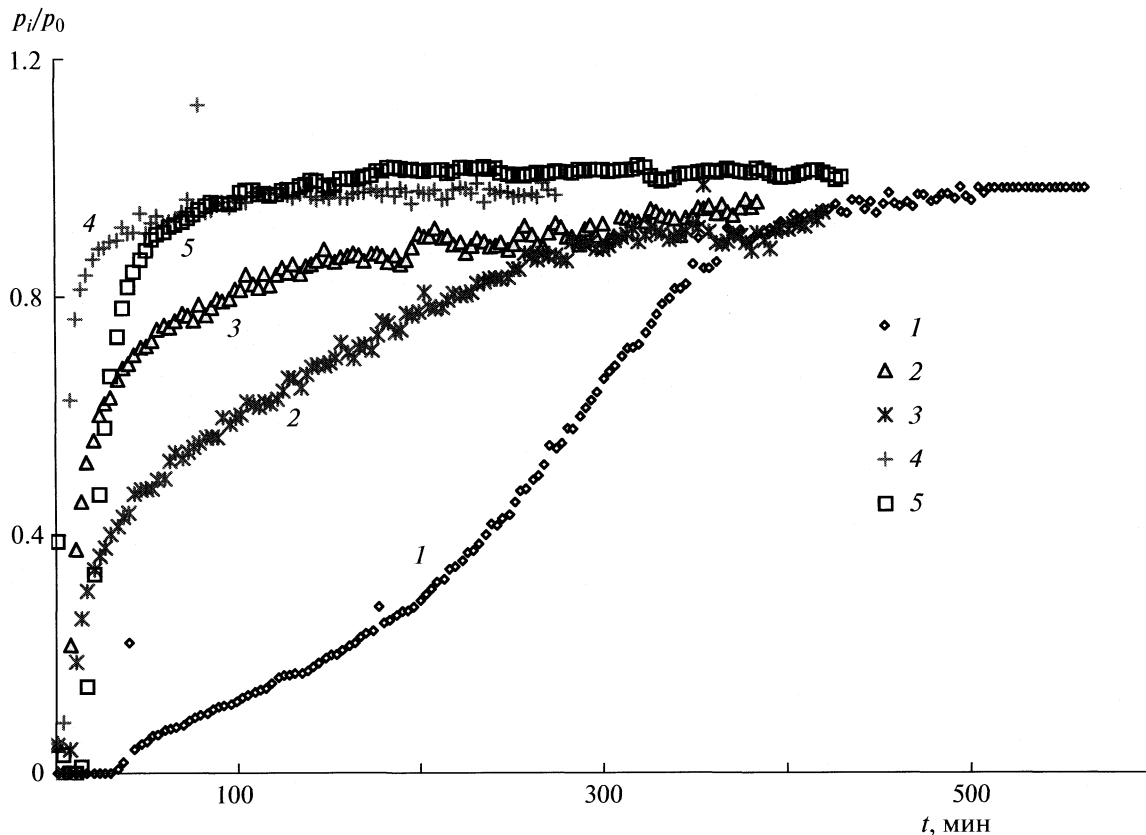


Рис. 3. Выходные кривые конкурентной адсорбции воды из ее смеси с толуолом на катионите КУ-2-8 (1) и после контакта ионита с растворами фенилаланина: $c = 0.001$ (2), 0.003 (3), 0.010 (4), 0.030 М (5).

ходных кривых и общее количество адсорбированной воды.

Анализ кривых адсорбции воды на катионите КУ-2-8 (рис. 3, табл. 1) показал, что при увеличении количества аминокислоты в фазе катионита происходит снижение количества адсорбированной воды. Подобный факт был отмечен при сорбции фенилаланина, триптофана и тирозина (рис. 4, 5). Сорбция аминокислот из растворов с концентрациями 0.001 – 0.003 моль/л не превышает 0.2 – 0.4 ммоль/г или на 1 моль функциональных

групп сорбента приходится 0.05 – 0.1 моль аминокислоты. Однако даже незначительная, на первый взгляд, сорбция способна уменьшить количество адсорбированной воды на 20 – 30% . Молекулы органических веществ способны уменьшать проницаемость ионообменника ионами и молекулами другого вещества [5, 6].

Стоит отметить, что в ряде случаев отсутствует прямая зависимость между количеством сорбированной аминокислоты и адсорбированной воды. Подобный факт может быть связан с неравно-

Таблица 2. Масса (m , мг/г) и количество вещества (Q , ммоль/г) адсорбированного на катионите КУ-2-8 при варьировании количества сорбированного тирозина ($T_{\text{гг}}$) в растворах различной концентрации (c , моль/л)

c	$Q_{T_{\text{гг}}}$	m_w	Q_w	m_{tol}	Q_{tol}	HI
0	—	127 ± 12	7.07 ± 0.67	104 ± 30	1.13 ± 0.32	0.82 ± 0.25
0.0010	0.25	125 ± 12	6.94 ± 0.67	74 ± 40	0.80 ± 0.43	0.59 ± 0.32
0.0025	1.01	35 ± 13	1.97 ± 0.72	38 ± 35	0.42 ± 0.38	1.09 ± 1.00
>0.0025	—	17 ± 13	0.96 ± 0.72	23 ± 22	0.26 ± 0.24	1.36 ± 1.29

Обозначения см. текст. Прочерк обозначает, что сорбция аминокислоты отсутствует или ее невозможно определить.

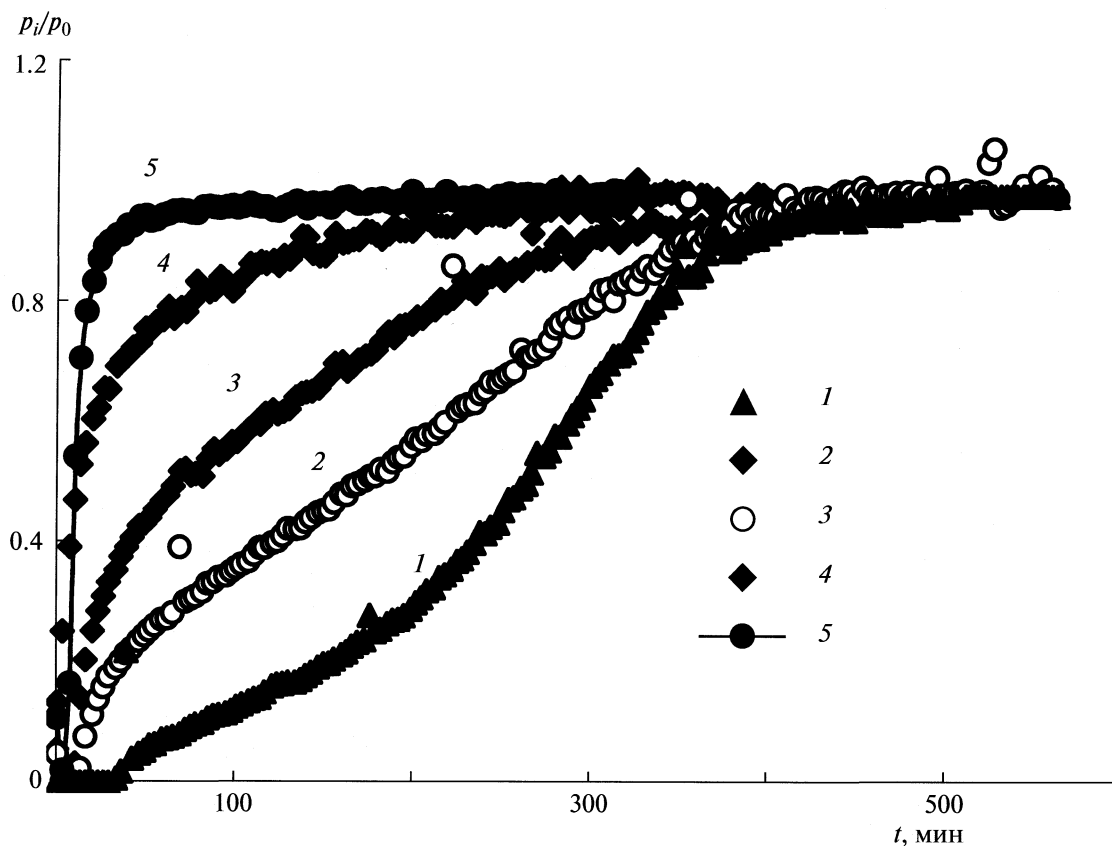


Рис. 4. Выходные кривые конкурентной адсорбции воды из ее смеси с толуолом на катионите КУ-2-8 (1) и после контакта ионита с растворами тирозина: $c = 0.0003$ (2), 0.0010 (3), 0.0025 (4), >0.0025 М (5).

мерностью заполнения ионообменника цвиттер-литом. Например, при сорбции фенилаланина из растворов с концентрацией 0.003 М наблюдается большее поглощение аминокислоты по сравнению с сорбцией из раствора с концентрацией 0.001 М. В то же время количество адсорбированной воды больше в первом случае (табл. 1).

По выходным кривым (рис. 2–4) рассчитаны массы и количества вещества адсорбированных толуола и воды на единицу массы катионообменника. Как видно из табл. 1–3, увеличение количе-

ства сорбированной аминокислоты приводит к общему уменьшению адсорбированной воды и толуола. При этом если в отсутствие аминокислоты в фазе сорбента адсорбируется ~ 7 ммоль/г воды, то при насыщении сорбента аминокислотой происходит значительное уменьшение адсорбции воды до 0.5 – 1.0 ммоль/г. Аналогичная закономерность наблюдается и для количества адсорбированного толуола. Несмотря на значительную гидрофобность, толуол адсорбируется в меньшей степени сорбентом по сравнению с водой. Одна-

Таблица 3. Масса (m , мг/г) и количество вещества (Q , ммоль/г) адсорбированных на катионите КУ-2-8 при варьировании концентрации триптофана (Трп) (c , моль/л)

c	$Q_{\text{Трп}}$	m_w	Q_w	m_{tol}	Q_{tol}	HI
0	0	127 ± 12	7.07 ± 0.67	104 ± 30	1.13 ± 0.32	0.82 ± 0.23
0.001	0.21	129 ± 12	7.17 ± 0.67	123 ± 25	1.34 ± 0.27	0.95 ± 0.19
0.003	0.40	77 ± 13	4.25 ± 0.72	29 ± 25	0.32 ± 0.27	0.38 ± 0.32
0.010	1.63	8 ± 8	0.42 ± 0.44	17 ± 17	0.19 ± 0.18	2.13 ± 2.13
0.030	1.95	15 ± 14	0.85 ± 0.77	25 ± 23	0.28 ± 0.25	1.68 ± 1.53

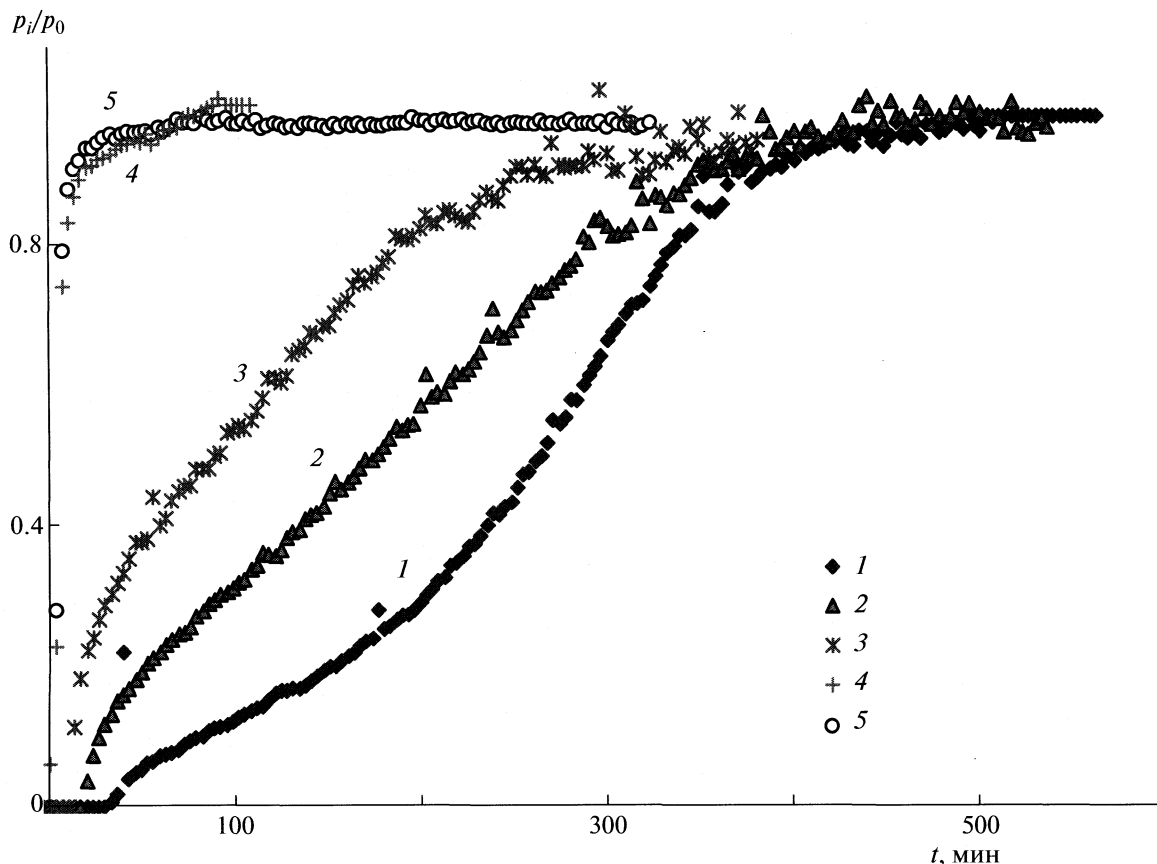


Рис. 5. Выходные кривые конкурентной адсорбции воды из ее смеси с толуолом на катионите КУ-2-8 (1) и после контакта ионита с растворами триптофана: $c = 0.001$ (2), 0.003 (3), 0.010 (4), 0.030 М (5).

ко как в случае сорбции воды, увеличение количества аминокислоты в фазе ионообменника приводит к снижению количества адсорбированного толуола до 1.13 ммоль/г (для исходного ионообменника) и 0.2 – 0.5 ммоль/г (в присутствии аминокислоты). Подобная зависимость количества адсорбированной воды и толуола от количества сорбированной аминокислоты указывает на то, что возникают пространственные затруднения для массопереноса воды и толуола в фазе ионита. Можно полагать, что аминокислота заполняет внутреннее пространство ионита, образуя новую фазу. В этом случае уже нельзя говорить о внутреннем растворе аминокислоты в фазе сорбента, так как на 1 ммоль воды приходится до 2 – 3 ммоль аминокислоты.

Анализ кривых адсорбции воды на катионите после контакта с растворами фенилаланина, тирозина и триптофана (рис. 6) показывает, вода адсорбируется в меньшей степени на катионите, насыщенном фенилаланином. В боковом радикале Phe отсутствует полярная группа, способная участвовать в образовании водородных связей. С этим может быть связана отмеченная ранее (табл. 1) достаточно высокая сорбционная спо-

собность указанной аминокислоты. В случае же сорбции Туг и Тгр, данные аминокислоты способны участвовать в межмолекулярных взаимодействиях с образованием водородных связей с участием фенольной О–Н- и индольной N–H-группы. Тирозин и триптофан сорбируются в меньшей степени по сравнению с фенилаланином, что приводит к большей сорбции воды и толуола на катионите в присутствии аминокислоты.

Таким образом, в настоящей работе было показано, что присутствие аминокислоты в фазе сорбента значительно снижает сорбцию воды. Ранее [7] уже отмечалось, что различная степень набухания ионита может привести к изменению количества сорбированного цвиттерлита. Следовательно, можно говорить о взаимном влиянии аминокислоты и воды на их массоперенос в сорбционной системе. Можно представить ряд ароматических аминокислот, способствующих уменьшению количества воды, сорбированной катионитом КУ-2-8: $\text{Phe} > \text{Tyr} \approx \text{Trp}$. Как показывают расчеты индексов гидрофобности (табл. 1–3), отсутствует возможность классифицировать данные аминокислоты по степени гидрофобности. Это связано с тем, что толуол адсорбируется по

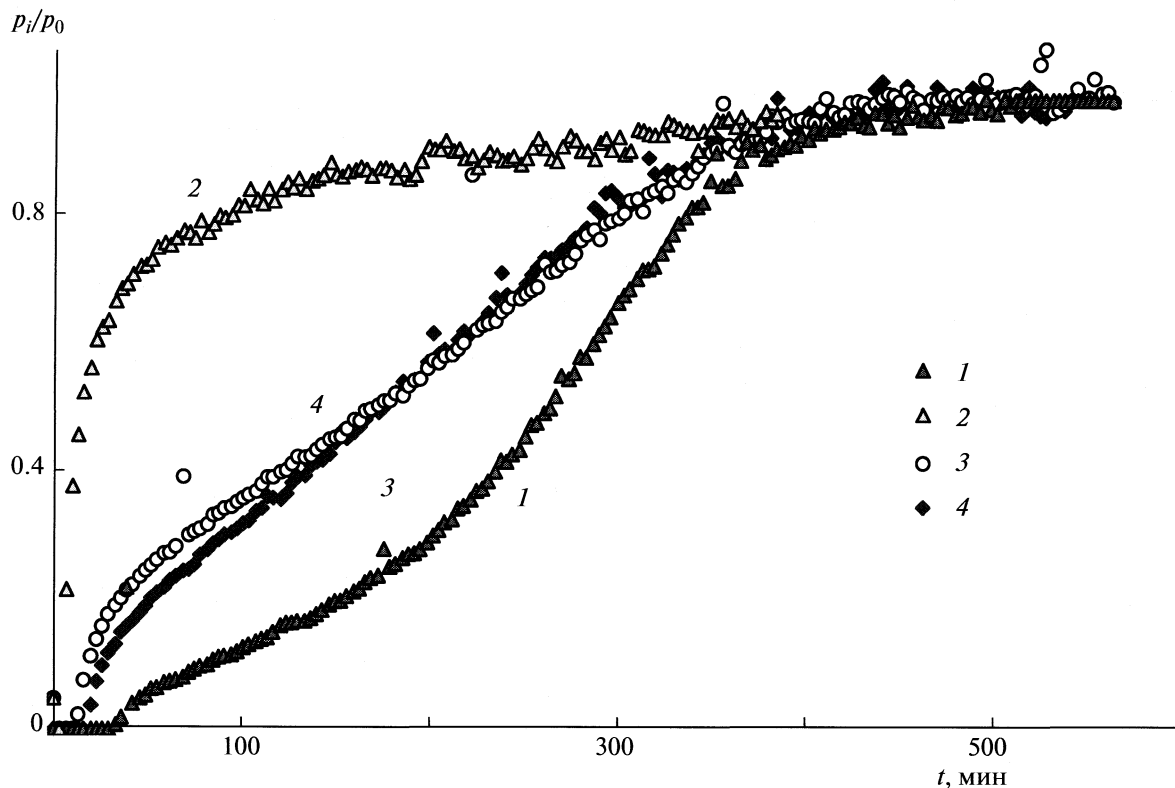


Рис. 6. Выходные кривые конкурентной адсорбции воды из ее смеси с толуолом на катионите КУ-2-8 (1) и после контакта ионита с растворами фенилаланина (2), тирозина (3), триптофана (4); концентрация аминокислот в контактирующем растворе $c = 0.001$ М.

сравнению с водой незначительно и это приводит к уменьшению точности определения индексов HI по Вейткампу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Германской Службы академических обменов (DAAD), Министерства образования и науки РФ по программе “Михаил Ломоносов” (РНП.2.2.2.3.9621), а также при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (код проекта МК-1314.2005.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weitkamp J., Kleinschmit P., Kiss A., Berke C.H. // Proc. 9th Intern. Zeolite Conf., R von Ballmoos, J.B. Higgins and M.M.J. Treacy (eds.), V. II, Butterworth—Heinemann, Stoneham, Massachusetts, 1993. P. 79.
2. Llewellyn P.L., Schüth F., Grillet Y. et al. // Langmuir. 1995. V. 11. P. 574.
3. Селемев В.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1555.
4. Селемев В.Ф. // Вестн. ВГУ. Сер. 2. Естественные науки. 1996. № 2. С. 151.
5. Selemenev V.F., Chikin G.A., Khokhlov V.Ju. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999. V. 17. № 4. P. 851.
6. Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами / Под ред. Г.С. Либинсона. М.: Медицина, 1979. 353 с.
7. Селемев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. и др. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. М.: Стелайт, 2002. 299 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.2

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОР ПОЛИМЕРНЫХ МОНОЛИТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

© 2010 г. А. Т. Меленевский, О. В. Очкур, А. А. Демин

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

E-mail: melenev@imc.macro.ru

Поступила в редакцию 31.10.2008 г.

Методами ртутной порометрии и динамической десорбции паров исследованы серии модифицированных монолитных сорбентов с различным содержанием ионогенных (карбоксильных) групп. Показано, что в ходе реакции карбоксиметилирования поровые характеристики полимерной матрицы существенно не изменяются.

В последнее время бурно развивается производство макропористых монолитных носителей, получивших широкое применение в процессах биоконверсии (ферментные реакторы) и биосепарации (как основа сорбентов для ионообменной, обращенно-фазовой и аффинной хроматографии). Эти материалы представляют собой гомогенные твердые полимерные среды, содержащие поры определенного размера, образованные путем сополимеризации соответствующих мономеров в присутствии порообразующих веществ. Макропористые монолитные носители имеют оптимальную морфологию, обеспечивающую адсорбционную доступность поровой поверхности и уникальные гидродинамические характеристики.

Макропористые монолитные носители на основе сополимера глицидилметакрилата (ГМА) и этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА) были разработаны в начале 90-х годов [1–6]. Благодаря незатрудненному диффузией массопереносу, низким рабочим давлениям и наличию высоко реакционноспособных эпоксидных групп, позволяющих модифицировать поверхность различными функциональными группами, хроматография с использованием монолитных ГМА–ЭДМА стационарных фаз стала одним из популярных скоростных методов разделения веществ, в частности, биополимеров. В настоящее время продукт под коммерческим названием CIM® Disk (Convective Interaction Media Disk) выпускается компанией BIA Separations (d. o. o., Люблина, Словения). Диски производятся как с нативными эпоксидными группами, так и с модифицированной поверхностью, содержащей amino-, сульфо- или карбоксильные группы, причем производители стремятся добиться максимально возможного содержания активных групп для увеличения адсорбционной емкости сорбентов.

В работах [7–12] рассмотрено влияние концентрации ионогенных групп в сорбенте на эф-

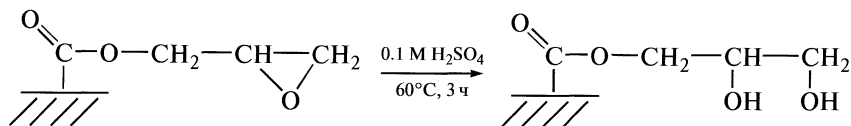
фективность разделения смесей белков. В [7–9] этот вопрос обсуждается с точки зрения увеличения эффективности десорбции макромолекул белка при уменьшении обменной емкости сорбентов. С нашей точки зрения, к основным достоинствам таких сорбентов относится ослабление взаимодействия молекул белка в фазе сорбента, что увеличивает эффективность разделения смеси и выделения целевого компонента. В наших предыдущих работах на серии набухающих гетеросетчатых катионитов была продемонстрирована возможность перехода к конкурентному типу сорбции при снижении плотности ионогенных групп в сорбенте. При этом существенную роль играет равномерность распределения ионогенных звеньев в матрице [10].

В предположении, что гомогенная мультислойная поровая структура монолитных носителей позволит обеспечить равномерное введение поверхностных ионогенных групп, была предпринята данная работа по получению серии монолитных сорбентов с различным содержанием ионогенных (карбоксильных) групп. Взаимодействие таких сорбентов с белками зависит от различных параметров: свойств белков, ионной силы и pH раствора, концентрации ионогенных групп, поровой структуры сорбента. Для ответа на вопрос, влияет ли степень карбоксилирования на поровую структуру монолитных носителей, и была предпринята данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

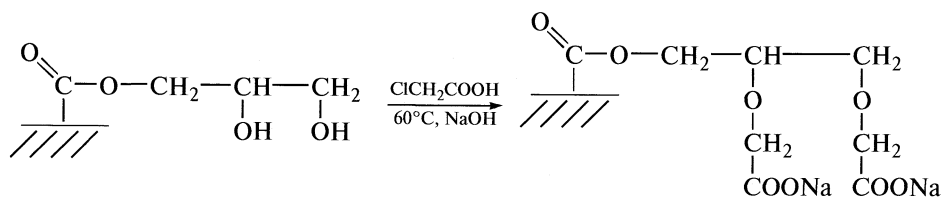
Модификация сополимеров ГМА–ЭДМА проводилась в два этапа: сначала гидролизировали нативные эпоксидные группы, а затем проводили реакцию карбоксиметилирования, условия которой зависят от желаемой степени модификации.

1) Гидролиз эпоксидных групп:



100 мг полимера помещали в 5 мл 1 М серной кислоты и нагревали при 80°C в течение 3 ч при периодическом перемешивании. Полученный продукт отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции (по метиловому оранжевому) и переносили в следующую реакцию.

2) Карбоксиметилирование:



200 мг полимера после гидролиза помещали в раствор А, добавляли раствор Б (см. табл. 1), перемешивали при комнатной температуре и нагревали при 60°C в течение 1–1.5 ч. Затем полимер отмывали водой до нейтральной реакции (по фенолфталеину). Процедуру обработки при необходимости повторяли. Поскольку сорбент после модификации находится в солевой форме, его переводили в Н-форму с помощью 50 мл 1 М НСl, после чего сорбент отмывали водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы.

При проведении реакции кислого гидролиза с последующим карбоксиметилированием путем регулирования состава реакционной массы и времени реакции удалось получить серию сополимеров с обменной емкостью в достаточно широком диапазоне — от 0.2 до 1.6 мг-экв/г (табл. 2), обеспечивающих обратимую адсорбцию белка.

Пористость материалов на основе монолитных сополимеров ГМА–ЭДМА оценивали методом ртутной порометрии (РП). Данный метод является наиболее информативным способом оцен-

ки пористости и распределения пор по размерам, он дает возможность прямого определения пористости исследуемого образца непосредственно в процессе эксперимента как объем ртути, вдавливаемый в поры. Данный метод позволяет получать структурные кривые распределения объема и поверхности пор в широком диапазоне эквивалентных радиусов: от 1.5 до 40000 нм, целиком охватывая две разновидности пор — мезо- и макропоры. Метод РП основан на явлении капиллярной депрессии, состоящей в том, что проникновение несмачивающей жидкости в поры твердого тела возможно только под воздействием внешнего избыточного давления. Угол смачивания поверхности большинства известных материалов ртутью составляет больше 90°, поэтому ртуть служит рабочим веществом для метода РП. Связь между внешней силой и силой контактного сопротивления проникновению ртути в поры, при условии равновесного состояния системы, описывается уравнением капиллярной депрессии:

$$Fp = -P\sigma \cos\theta,$$

Таблица 1. Условия реакции карбоксиметилирования

Образец	Раствор А	Раствор Б	Раствор В
1	0.87 г NaOH в 2.44 мл воды	1.06 г ХУ в 0.5 мл воды	
2	2 г NaOH в 4 мл воды	1.5 г ХУ в 0.4 мл воды	
3		1.5 г ХУ в 0.4 мл воды	2 г NaOH в 4 мл воды + 2 г KI в 0.8 мл воды

Примечание. Для образца 4 повторяли обработку для образца 3; ХУ — хлоруксусная кислота.

Таблица 2. Влияние условий реакции карбоксиметилирования на обменную емкость монолитных дисков (τ — время реакции, E — емкость, мг-экв/г)

Образец	Состав реакционной массы	τ , ч	E
1	А + Б	1	0.2
2	А + Б	1.5	0.3
3	Б + В	1	0.8
4	Б + В*	1 + 1	1.6

* С повторной обработкой свежей реакционной массой.

где F — площадь нормального сечения поры, Π — периметр поры, θ — угол смачивания и σ — поверхностное натяжение, p — давление, при котором поры заполняются ртутью.

Линейные размеры пор с произвольной формой сечения могут быть охарактеризованы отношением площади нормального сечения поры к ее периметру:

$$F/\Pi = -\sigma \cos\theta/p.$$

Для выражения линейного размера пор с произвольной формой сечения пользуются понятием “гидравлический радиус” или “эквивалентный радиус” $r_{\text{экв}}$.

$$r_{\text{экв}} = 2F/\Pi,$$

откуда

$$r_{\text{экв}} = -2\sigma \cos\theta/p.$$

Из этого уравнения следует, что каждому значению эквивалентного радиуса пор $r_{\text{экв}}$ соответствует определенное равновесное давление p , при котором поры заполняются ртутью [13, 14].

Метод динамической десорбции паров (ДДП) [15–18] основан на анализе кинетики сушки образца в квазиравновесных условиях. Данные условия обеспечиваются ограничением скорости испарения адсорбата из ячейки с образцом. Ячейка размещена на чашке термостатируемых весов и обдувается сухим газом, чтобы обеспечить надежное удаление паров адсорбата от ячейки. Компьютеризированная экспериментальная установка выполнена на базе электронных аналитических весов и не использует специализированного дорогостоящего оборудования и приспособлений. ДДП является самокалибрующимся равновесным методом по типу получаемой информации и динамическим по способу ее получения. Результатом измерения методом ДДП являются изотермы десорбции разных адсорбатов при атмосферном давлении и температуре немногим выше комнатной. Из них с помощью стандартных методик [19] можно рассчитать распределения объемов пор по размерам или другие распределения объема жидкости по потенциалам её связывания с материалом образца. Для этого используется уравнение Кельвина, связывающее радиус мениска r_k с относительным давлением паров p/p_0 в следующей форме:

$$r_k = -\frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p/p_0)},$$

где σ — поверхностное натяжение, V_m — молярный объем, R — универсальная газовая постоянная, T — температура. В нашем случае с большой точностью можно считать, что радиус мениска равен радиусу пор. Общий диапазон определяемых с помощью ДДП радиусов пор составляет от 1 до 300 нм [16].

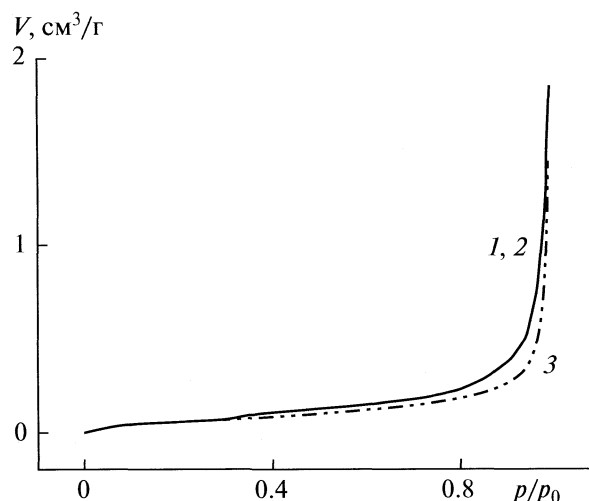


Рис. 1. Изотермы десорбции воды для исходного сополимера ГМА–ЭДМА (1), катионита с обменной емкостью 0.3 (2) и 1.6 мг-экв/г (3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предполагалось, что в условиях выбранного метода модификации пространственная структура сополимера не подвергается значительным изменениям. Для того чтобы убедиться в этом, были проведены исследования пористой структуры исходного и карбоксилированного сополимера ГМА–ЭДМА методом ДДП воды и методом РП. При этом если общий диапазон определяемых с помощью ДДП радиусов пор составляет от 1 до 300 нм, т.е. макропоры остаются за пределами возможностей этого метода, то метод РП позволяет получать кривые распределения объема и поверхности пор в широком диапазоне радиусов пор от 1.5 до 40000 нм.

По результатам использования метода ДДП были построены изотермы десорбции воды (рис. 1) для трех образцов: исходного некарбоксилированного сополимера ГМА–ЭДМА и карбоксилированных сополимеров с обменной емкостью 0.3 и 1.6 мг-экв/г. На основании полученных изотерм десорбции с использованием стандартных методик были рассчитаны распределения пор по размерам (рис. 2). Видно, что при модификации поверхности характер распределения пор по размерам сохраняется. При этом имеет место лишь незначительное увеличение собственно радиусов пор для карбоксилированных образцов по сравнению с исходным полимером, что не оказывает существенного влияния на процессы адсорбции белков на поверхности модифицированного сополимера ГМА–ЭДМА.

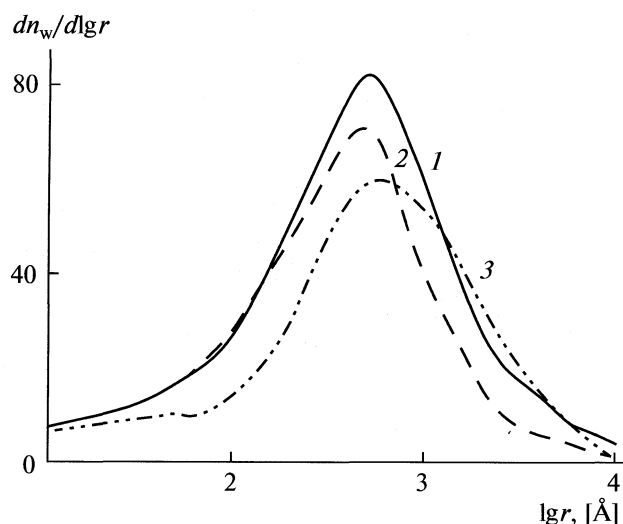


Рис. 2. Распределения пор по радиусам исходного сополимера ГМА–ЭДМА (1), катионита с обменной емкостью 0.3 (2) и 1.6 мг-экв/г (3); n_w — количество воды, ммоль/г сухого сорбента.

Для оценки влияния процесса модификации поверхности на макропоры, присутствующие в материале, было необходимо порометрическое исследование пористости образцов методом ртутной порометрии. По результатам проведенного исследования построены дифференциальные порограммы для исходного и карбоксилированного сополимеров (рис. 3). Данные о порометрическом объеме пор, удельной поверхности и преобладающем радиусе пор представлены в табл. 3

Сравнительный анализ полученных порограмм исходного и карбоксилированного образцов показывает, что и в исходном, и в карбоксилированном образцах с обменной емкостью 1.6 мг-экв/г присутствуют поры размером от 400 до 1250 нм (их объем составляет 60% от общего порометрического объема пор) и поры диаметром от 40 до 300 нм (объем которых составляет до 20% от общего порометрического объема пор). Таким образом, на основании полученных данных можно судить о том, что в ходе реакции карбоксиметилирования поровые характеристики полимерной ГМА–ЭДМА-

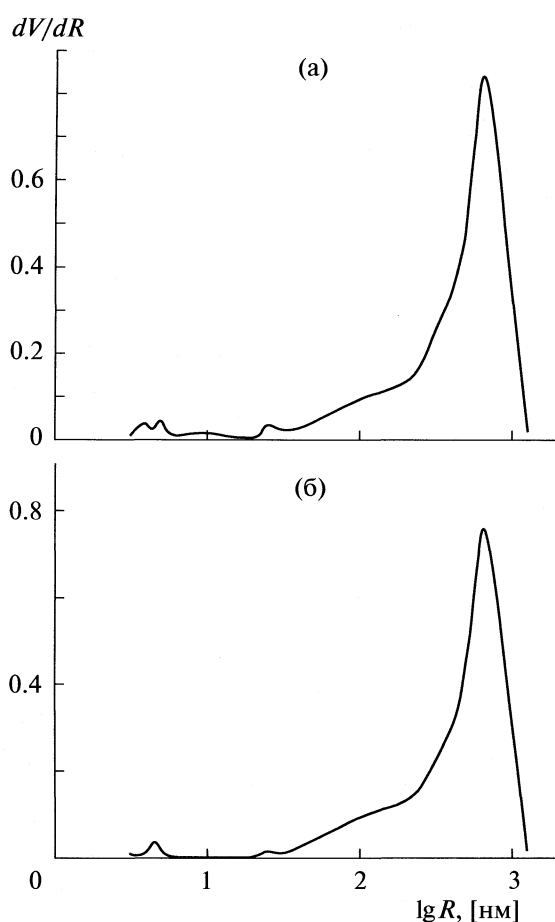


Рис. 3. Дифференциальные порограммы для исходного сополимера ГМА–ЭДМА (а) и карбоксилированного образца с обменной емкостью 1.6 мг-экв/г (б).

матрицы существенно не меняются. Это позволяет сравнивать результаты по сорбции белков на различных образцах модифицированных монолитных дисков, считая их структурные характеристики идентичными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32363).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tennikova T.B., Belenkii B.G., Svec F. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13 (1). P. 63.
2. Svec F., Tennikova. T.B. // J. Bioact. Compat. Polym. 1991. V. 6. P. 393.
3. Tennikova T.B., Bleha M., Svec F. et al. // J. Chromatogr. 1991. V. 555. P. 97.
4. Tennikova T.B., Svec F. // J. Chromatogr. B. 1993. V. 646. P. 279.
5. Tennikova T. B., Belenkii B. G., Svec F., Bleha M., US Pat. 4.889.632 (1989), US Pat. 4.923.610 (1990), US Pat. 4.952.349 (1991).

Таблица 3. Порометрические характеристики исходного (I) и карбоксилированного ПОЕ 1.6 мг-экв/г (II) образцов сополимера ГМА–ЭДМА

Характеристика	I	II
$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	1.404	1.596
$s_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	70	78
$r, \text{нм}$	480	480

Обозначение: r — преобладающий радиус пор.

6. *Tennikova T.B., Svec F.* // *Monolithic Materials: Preparation, Properties, and Applications* / Ed. by F. Svec, T.B. Tennikova, Z. Deyl. Elsevier, 2003. P. 351–372.
7. *Peng Gong, Szleifer I.* // *J. Colloid and Interface Sci.* 2004. V. 278. P. 81.
8. *Pessela B.C.C., Munilla R., Betancor L. et al.* // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1034. P. 155.
9. *Hong Shen and Frey D.D.* // *Ibid.* 2005. V. 1079. P. 92.
10. *Demin A.A., Melenevsky A.T., Papukova K.P.* // *Ibid.* 2003. V. 1006. P. 185.
11. *Папукова К.П., Никифорова Е.С., Демин А.А. и др.* // *Высокомолекулярные соединения.* 2004. Т. 46А. С. 1488.
12. *Demin A.A., Ochkur O.V.* // *J. Chromatogr. B.* 2007. V. 849. Iss. 1–2. P. 231.
13. *Плаченков Т.Г.* // *Адсорбция и пористость.* М.: Наука, 1976. С. 191–198.
14. *Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д.* *Порометрия.* Л.: Химия, 1988. 176 с.
15. *Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В.* Пат. РФ № 2141642, 1998.
16. *Школьников Е.И., Волков В.В.* Докл. АН. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
17. *Цодиков М.В., Тепляков В.В., Магсумов М.И. и др.* // *Кинетика и катализ.* 2005. Т. 46. № 6. С. 909.
18. *Школьников Е.И., Родионова И.А., Солдатов А.П. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 5. С. 943.
19. *Грег С., Синг К.* *Адсорбция, удельная поверхность, пористость.* М.: Мир, 1984. 407 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА СИЛИКАЛИТЕ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ И БЕНЗОЛА

© 2010 г. В. В. Туров, В. М. Гунько, К. Н. Хоменко, А. Ю. Петин, А. В. Туров, П. П. Горбик

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев

E-mail: a.petin@gmail.com

Поступила в редакцию 06.11.2008 г.

Методами ^1H ЯМР-спектроскопии при температуре в диапазоне 200–280 К в изобарических условиях исследована совместная адсорбция водорода и воды в порах микропористого кремнезема – силикалита. Показано, что в порах может присутствовать относительно небольшое (до нескольких мас. %) количество адсорбированной воды. Установлено, что вода существует в виде двух типов кластерных структур, различающихся по степени ассоциированности воды. Сделан вывод, что слабоассоциированная форма стабилизируется слабополярными органическими молекулами. Обнаружено, что вода способствует процессу адсорбции водорода и при ее концентрации в порах $c_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ мас. % повышает адсорбцию более, чем вдвое. Высказано предположение, что этот эффект обусловлен формированием в порах кластерных структур вода–водород.

Водородную энергетику относят к наиболее перспективным направлениям альтернативной энергетики, поскольку водород может служить основным энергоносителем в топливных элементах, а также легко заменить бензин или природный газ в двигателях внутреннего сгорания [1–3]. Однако существует проблема создания компактных и недорогих накопителей водорода. При их конструировании возможно использование химического связывания водорода в соединениях, из которых он легко может извлекаться [4, 5], растворения водорода в объеме некоторых твердых тел [6], а также адсорбции в микропористых материалах. Для создания адсорбционных накопителей водорода перспективны такие материалы, как кластерсодержащие нанотрубки и микропористые адсорбенты с развитой поверхностью [7–9]. Однако, для большинства пористых материалов адсорбционная емкость по водороду (при атмосферном давлении) незначительна, что обусловлено малым молекулярным весом и низкой плотностью водорода, а также слабым его взаимодействием с любой поверхностью.

Повышение адсорбционной емкости накопителей водорода может быть осуществлено путем подбора коадсорбатов, способных формировать с водородом в зоне действия поверхностных сил в порах некоторые супрамолекулярные структуры, энергетически более выгодные, чем адсорбционные комплексы чистого водорода. Для таких газов, как метан, криптон, аргон и др. обнаружена повышенная растворимость в воде при высоких давлениях и температуре вблизи 0°C , обусловленная формированием клатратных структур, в которых молекулы газа локализуются во внутреннем объеме ячеек типа 5^{12} ($20\text{H}_2\text{O}$) или $5^{12}6^2$ ($24\text{H}_2\text{O}$)

[10–13]. При атмосферном давлении формирование клатратов не наблюдается, однако при коадсорбции водорода (или метана) с водой или другими низкомолекулярными соединениями, которые адсорбируются в виде кластеров, возможно увеличение вклада узких микропор, что может способствовать увеличению адсорбции водорода (или метана).

Цель настоящей работы – изучение методом низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии [14–17] коадсорбции воды и водорода в порах силикалита (со структурой типа ZSM-5) в широком диапазоне температур, а также исследование влияния слабополярных органических веществ на адсорбцию воды и водорода. Проведенные аналогичным методом исследования гидратных свойств цеолитов типа ZSM-5 при варьировании соотношения Al/Si [18] показали, что вода может лишь частично заполнять узкие поры высококремнистых цеолитов, что обусловлено малой концентрацией поверхностных гидроксильных групп и пространственными ограничениями для формирования кластеров и нанодоменов воды в узких порах таких адсорбентов. Поэтому используемые в данной работе концентрации адсорбированной воды не превышали 5 мас. % от массы силикалита (~22% от объема пор).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Силикалит синтезировали, используя в качестве источника SiO_2 высокодисперсный кремнезем А-300 (опытный завод ИХП НАН Украины), что позволило упростить процедуру синтеза. В качестве темплата использовали бромид тетрапропиламмония [19]. Гидроксид натрия и темплат

растворяли в дистиллированной воде и затем добавляли соответствующее количество кремнезема при постоянном перемешивании. Соотношение компонентов в реакционной смеси составляло $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.05$, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.04$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 300$. Гидротермальную кристаллизацию SiO_2 проводили в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым стаканчиком емкостью 30 мл при температуре 433 К в течение 8 ч. Готовый продукт промывали до нейтральной реакции промывных вод, сушили на воздухе при 383 К и прокаливали при 813 К. Полученный материал переводили в Н-форму с помощью ионного обмена, используя 2н. раствор NH_4Cl , с последующей сушкой и прокаливанием образцов на воздухе при 813 К.

Структуру полученного материала определяли с помощью автоматизированного дифрактометра ДРОН-УМ1, используя излучение CuK_α с никелевым фильтром. Степень кристалличности силикалита составляла 94–96%. Согласно полученной рентгенограмме, структура синтезированного силикалита соответствовала структуре ZSM-5.

Изотерму адсорбции/десорбции азота на силикалите при 77.4 К записали, используя прибор Quantachrome Autosorb. Удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ, составила $448 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор — $0.231 \text{ см}^3/\text{г}$ и объем микропор — $0.125 \text{ см}^3/\text{г}$ по *t*-методу и $0.176 \text{ см}^3/\text{г}$ (микропоры) и $0.055 \text{ см}^3/\text{г}$ (мезопоры) по DFT (модель цилиндрических пор), описанному ранее [20], 0.167 и $0.064 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно по расчетам методом Quantachrome DFT.

Спектры ЯМР ^1H снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Varian Mercury-400 с рабочей частотой 400 МГц, используя 90° зондирующий импульс длительностью 2 мкс. Температуру в датчике регулировали с точностью $\pm 1 \text{ К}$, используя термоприставку Bruker VT-1000. Концентрацию незамерзающей воды определяли с точностью $\pm 2\text{--}3\%$, используя компьютерную обработку спектров с коррекцией нулевой линии и деконволюцией спектров в предположении гауссовской формы линий. Для предотвращения переохлаждения спектры ^1H ЯМР незамерзающей воды записывали при нагревании образцов, предварительно охлажденных до 210 К. Характеристики слоев связанной воды рассчитывали в соответствии с методикой, описанной ранее [14–16]. Использовали недейтерированные органические растворители (“ч.д.а.”) и дейтерированные (для ЯМР-спектроскопии) с содержанием дейтерия $> 99\%$.

Для измерения температурных зависимостей адсорбции водорода, силикалит помещали в 5 мм ЯМР ампулу, которую прогревали до 200°C в течение 15 мин. Затем присоединяли ее (в горячем состоянии) к резервуару, содержащему исследуемый газ, находящийся при давлении 1.1 бар. После охлаждения обеспечивали доступ газа к адсорбенту в ампулу, помещенную в датчик спектрометра и связанную с резервуаром H_2 полипропиленовым шлангом во время всего эксперимента, что обес-

печивало адсорбцию в изобарических условиях. После установления адсорбционного равновесия при каждой температуре проводили цикл съемки спектров с термостатированием в течение 10 мин. Концентрацию адсорбированных газов рассчитывали по соотношению интенсивностей сигналов водорода и воды, количество которой определяли весовым методом.

Метод ^1H ЯМР-спектроскопии является одним из методов, которые позволяют определить структуру как объемной, так и адсорбированной воды [14–17]. По величине химического сдвига δ_{H} может быть определено среднее число водородных связей, в которых участвует каждая молекула воды, учитывая, что для неассоциированной воды (газовая фаза или раствор в неполярном растворителе) $\delta_{\text{H}} = 1\text{--}1.5$ м.д. [21], а для льда $\delta_{\text{H}} = 7$ м.д. [22]. Величина энергии взаимодействия воды с адсорбентом может быть определена на основании температурных зависимостей сигналов в ^1H ЯМР-спектрах, снятых с послойным вымораживанием жидкой и адсорбированной фазы [14–17], поскольку в порах либо вблизи поверхности наночастиц непористого адсорбента температура замерзания адсорбата снижается и чем уже поры, тем больше это снижение [23]. Этот метод позволяет также определить концентрацию сильно- (c_{uw}^{s}) и слабосвязанной (c_{uw}^{w}) воды, величину межфазной энергии γ_{s} , (как модуль суммарного изменения энергии Гиббса системы твердая фаза/вода) и максимальное понижение энергии Гиббса в слоях сильно- (ΔG^{s}) и слабосвязанной (ΔG^{w}) воды. Для определения функции распределения размеров пор, заполненных структурированной водой, использовали уравнение Гиббса–Томпсона [23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЯМР ^1H -спектры водорода, воды и их смеси, адсорбированных на силикалите, а также воды в присутствии слабополярного хлороформа и смеси водорода и воды в присутствии добавок бензола показаны на рис. 1. Температурные зависимости изменения концентрации незамерзающей воды ($c_{\text{uw}}(T)$) и соотношение между изменениями энергии Гиббса (ΔG) и концентрации незамерзающей воды, определенные как детально описано ранее [14, 15], приведены на рис. 2. Спектр ЯМР ^1H адсорбированного водорода (рис. 1а) представляет собой уширенный одиночный сигнал с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}} \approx 4$ м.д. С понижением температуры интенсивность сигнала повышается более чем вдвое вследствие дополнительной адсорбции водорода из резервуара. При этом регистрируется небольшое смещение сигнала в область слабых магнитных полей. Относительно большая величина δ_{H} объясняется тем, что электронная плотность в молекуле водорода сосредоточена между протонами, что снижает их экрани-

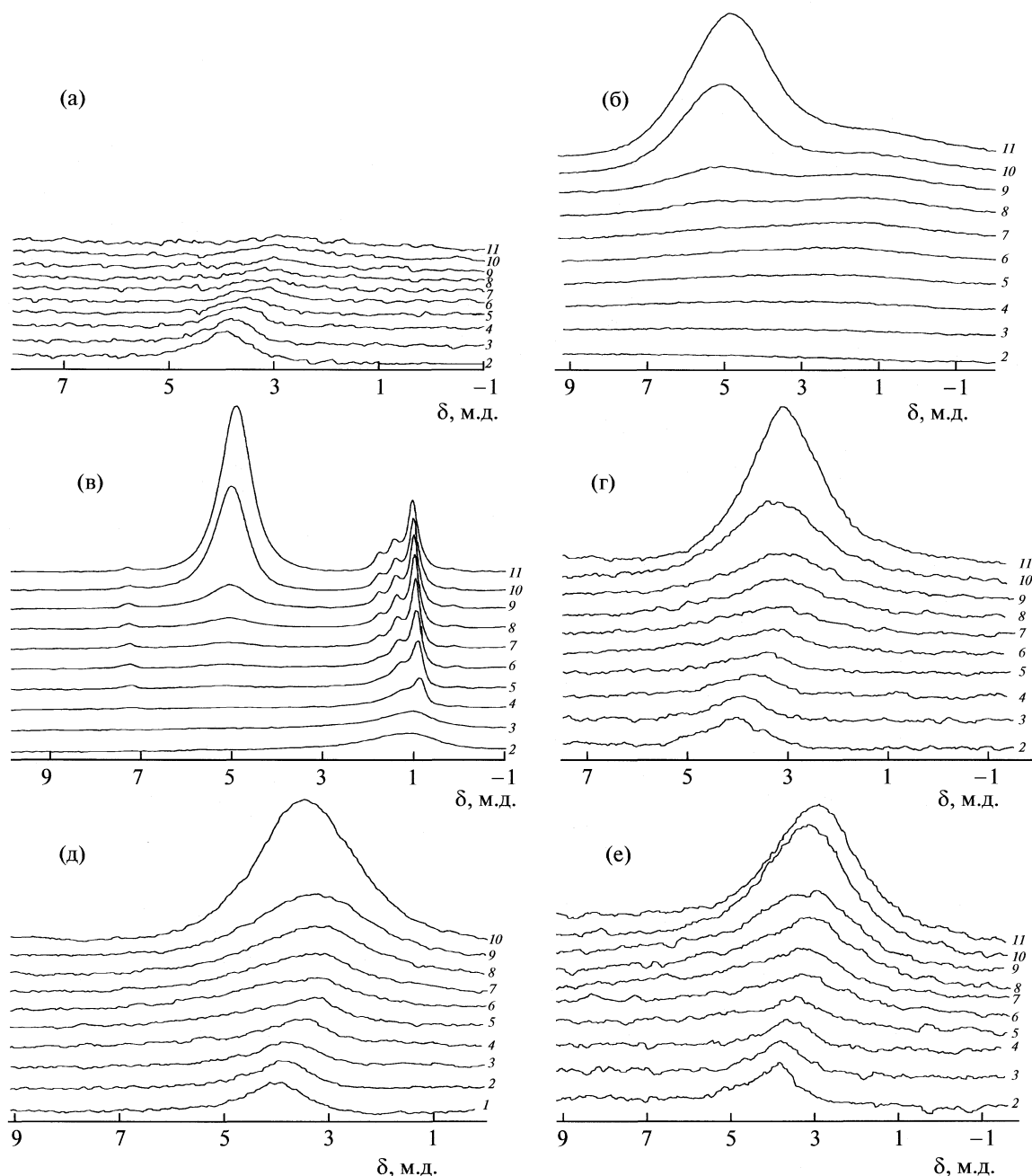


Рис. 1. Температурные изменения спектров ^1H ЯМР водорода и воды ($T = 190$ (1), 200 (2), 210 (3), 220 (4), 230 (5), 240 (6), 250 (7), 260 (8), 265 (9), 270 (10), 280 К (11) при их отдельной и совместной адсорбции на поверхности силикалита: а – водорода, сорбированного на силикалите без добавления воды; б – воды (5 мас. %), сорбированной на силикалите; в – воды (5 мас. %), сорбированной на силикалите в присутствии хлороформа-D; г – сорбированного на силикалите водорода в присутствии 1 мас. % воды; д – водорода, сорбированного на силикалите в присутствии 2 мас. % воды; е – водорода сорбированного на силикалите в присутствии 1 мас. % воды и бензола-D6.

рование, которое существенно меньше, чем в CH_2 - или CH_3 -группах алифатических углеводов или силанов.

Адсорбированная вода (5 мас. % от массы адсорбента) наблюдается в спектрах ^1H ЯМР в виде двух сигналов с химическими сдвигами $\delta_{\text{H}} = 5$ м.д. (сигнал 1) и 1 м.д. (сигнал 2). Сигнал 1 по величине

не δ_{H} может быть отнесен к сильноассоциированной воде [14], характеризующейся участием каждой молекулы в формировании нескольких водородных связей. Их среднее число для одной молекулы воды (n) может быть рассчитано в предположении, что $\delta_{\text{H}} = 7$ м.д. для четырехкоординированной воды во льду [22], а для несвязанной во-

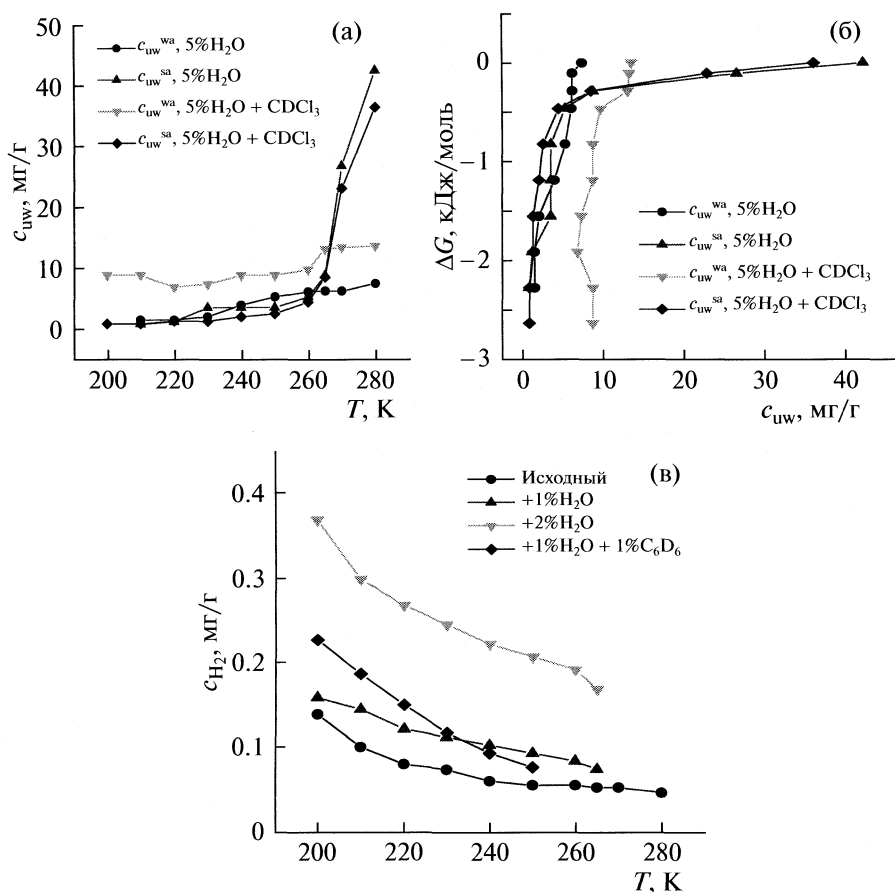


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), адсорбции водорода (в) и зависимости изменения энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б) для образцов силикалита, исходного и содержащего добавки органических веществ; c_{uw}^{sa} и c_{uw}^{wa} — концентрация незамерзающей сильно- и слабоассоциированной воды соответственно.

ды (газовая фаза или раствор в слабополярном растворителе) $\delta_H = 1-1.5$ м.д. [21], при отсутствии в системе заметного количества веществ, способных образовывать с водой Н-комплексы с переносом протона или ионы OH^- и H_3O^+ , для которых (как и для молекул воды в их первой координационной сфере) характерны большие величины δ_H . Тогда для сигнала 1 имеем $n \approx 2.5$. Химический сдвиг сигнала 2 соответствует слабоассоциированной воде при $n \leq 1$. Эта вода находится в узких порах силикалита в виде индивидуальных молекул или небольших линейных кластеров с малым числом Н-связей, поскольку формирование больших 3D-кластеров или нанодоменов воды пространственно затруднено в узких и скорее гидрофобных, чем гидрофильных порах силикалита.

В отличие от воды, слабополярные вещества (например, алифатические углеводороды) легко проникают в поры таких адсорбентов, как силикалит, и могут заполнять весь доступный объем пор. На рис. 1в показаны спектры воды, адсорбированной в порах силикалита (5 мас. %) в присутствии дейтерохлороформа, адсорбированного в количестве, достаточном для заполнения всего

объема пор. По сравнению с индивидуально адсорбированной водой, ширина сигналов воды существенно уменьшается. Поскольку полуширина сигнала определяет время поперечной релаксации протонов [21], можно заключить, что в среде хлороформа подвижность молекул адсорбированной воды возрастает. Вероятно, это обусловлено ростом частоты межмолекулярных соударений с ростом плотности среды (переход от газа и хлороформу) при одновременном уменьшении среднего числа Н-связей, приходящихся на одну молекулу воды. Сопоставление интенсивностей сигналов 1 и 2 (рис. 2) показывает, что количество слабоассоциированной воды в присутствии дейтерохлороформа возрастает более чем вдвое от 5 до 12 мг/г. Кроме того, сигнал 2 расщепляется на три сигнала при $\delta_H = 1, 1.2$ и 1.4 м.д., из которых первый является наиболее интенсивным. Следовательно, слабополярная среда в порах силикалита стабилизирует слабоассоциированную форму адсорбированной воды. Аналогичные закономерности наблюдали ранее для оксидных и углеродных микро- и мезопористых адсорбентов [14, 24].

Расщепление сигнала слабоассоциированной воды может быть обусловлено двумя основными причинами: 3D-система пор силикалита включает каналы и полости с различной геометрией и величины локальной магнитной восприимчивости вблизи их поверхности могут различаться, что влечет за собой отличие и в значениях δ_H для адсорбированной воды; молекулы воды, не участвующие в формировании Н-связей в слабополярной среде хлороформа находятся под воздействием поверхностных сил, которые зависят от размеров пор и удаленности молекул от поверхности пор.

При адсорбции водорода на силикалите, содержащем 1 и 2 мас. % воды (рис. 1г, д), сигнал слабоассоциированной воды исчезает. Это может быть обусловлено значительным увеличением ширины сигнала и конкурентной адсорбцией водорода, который может локализоваться в тех же местах, что и слабоассоциированная вода. Сигналы сильноассоциированной воды и водорода наблюдаются в одной спектральной области, но если интенсивность сигнала воды с понижением температуры уменьшается вследствие ее частичного замерзания, то интенсивность сигнала водорода повышается вследствие роста адсорбции так, что при $T \rightarrow 200$ К в спектрах регистрируется только сигнал водорода. Измерение интенсивностей сигналов и инкрементов их изменения с температурой позволяет экстраполировать интенсивности в зону перекрывающихся сигналов и несколько расширить области изменений $c_{uw}(T)$ и $c_{H_2}(T)$ (рис. 2). Сравнение соответствующих зависимостей для образцов силикалита, содержащих разное количество воды, позволяет заключить, что для образца, содержащего 2 мас. % адсорбированной воды, адсорбция водорода возрастает примерно вдвое.

Поскольку слабоассоциированная форма воды стабилизируется в присутствии слабополярных органических веществ (рис. 1в), было изучено влияние на вид спектров и адсорбцию водорода небольшого количества бензола (0.7 мас. % от массы силикалита) (рис. 1е). Температурные изменения спектров приведены на рис. 1д, а температурная зависимость адсорбции водорода ($c_{H_2}(T)$) на рис. 2. Измерения показывают, что добавка бензола не привела к появлению сигнала слабоассоциированной воды. Вид спектров оказался близким к приведенным на рис. 1г, д. При выбранной концентрации сигнал бензола ($\delta_H = 7.2$ м.д.) в спектрах не наблюдается, что может быть обусловлено его шириной, поскольку при низких температурах адсорбированный бензол может переходить в твердое состояние, характеризующееся значительно большей шириной сигнала. Как видно из данных рис. 1е, в присутствии бензола величина адсорбции водорода несколько возрастает по сравнению с образцом силикалита, содер-

жащим такое же количество воды, хотя этот эффект проявляется преимущественно при низкой температуре.

Анализ результатов, приведенных на рис. 1б, позволяет заключить, что основная часть (90%) сильноассоциированной воды в порах силикалита является слабосвязанной, поскольку для нее изменение энергии Гиббса $\Delta G > -0.5$ кДж/моль [15]. Для узкопористого силикалита можно было бы ожидать значительно большей энергии взаимодействия с адсорбированной водой. Так, при изучении мезопористого силикагеля Si-40 и кремнезема MCM-41 установлено, что практически вся вода, заполняющая объем пор, является сильносвязанной [14]. Следовательно, наблюдаемая в силикалите сильноассоциированная вода относится к воде, заполняющей пустоты между микрочастицами кремнезема и мезопоры (рис. 3), присутствие которых обусловлено несовершенством структуры адсорбента (его кристалличность составляет 94–96%). Кроме того, вода заполняет только малую часть объема пор. А поскольку силикалит обладает низкой гидрофильностью, вода стремится локализоваться в мезопорах, где обеспечивается большая ее ассоциативность. Поэтому энергия взаимодействия воды с адсорбентом мала и величина $\gamma_s = 1.3$ и 5.6 Дж/г для слабоассоциированной воды без и в присутствии хлороформа соответственно и еще меньше для сильноассоциированной воды (0.8 и 0.4 Дж/г соответственно). Эти величины свидетельствуют об очень слабом взаимодействии силикалита с адсорбированной водой, поскольку для гидрофильных кремнеземов эти величины выше на порядок или более [14].

Исчезновение в спектрах 1H ЯМР сигнала слабоассоциированной воды коадсорбции воды и водорода, значительный рост величины адсорбции водорода в присутствии воды и адсорбция слабоассоциированной воды в микропорах и узких мезопорах (рис. 3) позволяют предположить, что именно слабоассоциированная вода ответственна за формирование супрамолекулярных структур с водородом в узких порах силикалита и повышение его адсорбции (несмотря на их конкуренцию при адсорбции). Следует отметить, что количество адсорбированной воды соответствовало объему мезопор силикалита. Полученные ЯМР данные свидетельствуют, что большая часть воды сорбирована в мезопорах, а в микропорах адсорбировалось не более 20% воды (из общего количества 0.05 г/г), т.е. заполнение микропор водой было ~6%. Поэтому водород мог адсорбироваться как в микропорах (для ZSM-5 характерны каналы диаметром 0.57–0.59 нм), так и в мезопорах в смеси с водой (слабо- и сильноассоциированной соответственно).

Соотношение интенсивностей сигналов адсорбированного водорода и слабоассоциированной воды (рис. 2) позволяет оценить соотношение компонент в образующихся гидратах. Так,

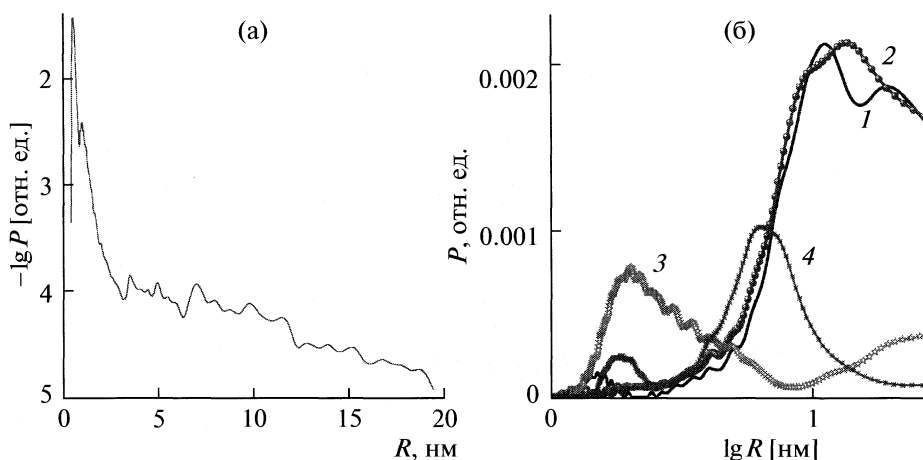


Рис. 3. Распределение пор по размерам (P), рассчитанное по адсорбционным данным (Quantachrome DFT) (а); распределение по размерам пор, заполненных сильноассоциированной (1, 2) и слабоассоциированной (3, 4) водой без (1, 3) и в присутствии (2, 4) хлороформа при содержании воды 0.05 г/г, что соответствует 21.6% от объема пор (б).

предполагая, в соответствии с данными рис. 16, что в слабоассоциированную форму переходит не более 20% от общего количества воды, можно заключить, что в адсорбционных комплексах на две молекулы водорода приходится не более одной молекулы воды. Следовательно строение таких комплексов существенно отличается от структуры клатратных соединений водорода с одной-двумя молекулами H_2 на 20–24 H_2O [10].

Таким образом, вода, адсорбированная в порах силикалита, существует в виде двух форм – сильно- и слабоассоциированной. Сильноассоциированная вода является преимущественно слабосвязанной, что позволяет отнести ее к воде, локализованной в межчастичных зазорах и в широких мезо- и макропорах адсорбента. Об этом свидетельствует и очень малая энергия (<1 Дж/г) взаимодействия этой воды с поверхностью. Слабоассоциированная вода является сильносвязанной. Ее количество возрастает примерно вдвое при замене воздушной среды в порах силикалита на дейтерохлороформ. При этом сигнал слабоассоциированной воды расщепляется на три сигнала с химическими сдвигами $\delta_H = 1.4, 1.2$ и 1 м.д., причем интенсивность последнего сигнала примерно вдвое выше, чем остальных. Адсорбированный на силикалите водород наблюдается в виде одиночного сигнала с химическим сдвигом близким к 4 м.д. При увеличении концентрации адсорбированной воды от 1 до 2 мас. % адсорбция водорода возрастает примерно вдвое и при 200 К может достигать 35 мг на грамм адсорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lapeña-Rey N., Mosquera J., Bataller E. et al. // J. Power Sources. 2008. V. 181. P. 353.
2. Ma F., Wang Yu // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 1416.
3. Ortenzi F., Chiesa M., Scarcelli R., Pede G. // Ibid. 2008. V. 33. P. 3225.
4. Srinivasan S., Escobar D., Jurczyk M. et al. // J. Alloys and Compounds. 2008. V. 462. P. 294.
5. Marty P., Fourmigue J.-F., De Rango P. et al. // Energy Conversion and Management. 2006. V. 47. № 20. P. 3632.
6. Di Chio M., Livraghi S., Baricco M. // Alloys and Compounds. 2006. V. 426. № 1–2. P. 180.
7. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174. С. 1190.
8. Нечаев Ю.С. // Там же. 2004. Т. 176. С. 581.
9. Колотилов С.В., Швеиц А.В., Касьян Н.В. // Теорет. и эксперим. химия. 2006. Т. 42. С. 265.
10. Kim D.-Y., Park Y., Lee H. // Catalysis Today. 2007. V. 120. P. 257.
11. Salame I.I., Bandosz T.J. // J. Colloids and Interface Sci. 1999. V. 210. P. 367.
12. Subramanian S., Sloan Jr. E.D. // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 158–160. P. 813.
13. Ballard L., Sloan Jr. E.D. // Ibid. 2004. V. 216. P. 257.
14. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2005. V. 118. P. 125.
15. Turov V.V., Leboda R. // Ibid. 1999. V. 79. P. 173.
16. Gun'ko V.M., Turov V.V., Leboda R. et al. // Applied Surface Science. 2007. V. 253. P. 5640.
17. Gun'ko V.M., Turov V.V. // Langmuir 15: 1999. V. 19. P. 6405.
18. Turov V.V., Brei V.V., Khomenko K.N., Leboda R. // Adsorption Science and Technology. 2000. V. 18. № 1. P. 75.
19. Grose R.W., Flanigen E.M. // 1977. US Pat. 4 061 724.
20. Gun'ko V.M., Turov V.V., Leboda R. et al. // Langmuir. 2007. V. 23. № 6. P. 3184.
21. Pople J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J. High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance. N. Y.: McGraw-Hill Book Company, 1959.
22. Kinney D.R., Chaung I.-S., Maciel G.E. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 6786.
23. Aksnes D.W., Kimtys L. Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 2004. V. 25. P. 146.
24. Gun'ko V.M., Turov V.V., Leboda R. et al. // Adsorption. 2005. V. 11. P. 163.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РАСТВОРА В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРИТОВ

© 2010 г. О. В. Балмасова, В. В. Королев, В. И. Яшкова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vvk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 17.11.2008 г.

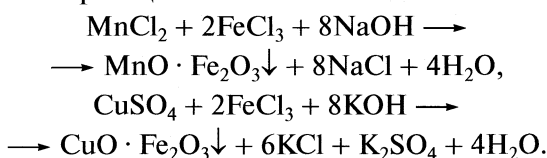
Равновесно-адсорбционным методом выполнено сравнительное исследование изотерм адсорбции–десорбции олеиновой кислоты на поверхностях феррита марганца и феррита меди из раствора в четыреххлористом углероде. Для описания изотерм адсорбции жирной кислоты использована теория объемного заполнения микропор, на основании которой рассчитаны величины предельной адсорбции, характеристическая энергия и объем пористого пространства. Установлено, что в растворе в четыреххлористом углероде на поверхности феррита марганца изотерма адсорбции олеиновой кислоты схожа с изотермой адсорбции жирных кислот из гептана, а в растворе в четыреххлористом углероде на поверхности феррита меди изотерма данного типа подобна изотерме жирных кислот из гексана; величина предельной адсорбции из четыреххлористого углерода на поверхности феррита марганца выше, чем на поверхности феррита меди. Показано, что изотермы адсорбции–десорбции имеют гистерезис.

Развитие новых подходов к получению химически и морфологически модифицированных биосовместимых наночастиц с контролируемыми магнитными свойствами имеет большое значение в рамках приоритетного направления “Индустрия наносистем и материалов”, а также создания реальных высокотехнологичных продуктов медицинского назначения.

В данной работе проведено сравнительное изучение адсорбционных свойств ферритов марганца и меди, которые могут быть использованы для синтеза биосовместимых магнитных коллоидов в медицине.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез высокодисперсных ферритов марганца и меди проводили методом химической конденсации по реакциям:



В термостатируемый сосуд при 373 К и интенсивном перемешивании вводили предварительно термостатированные растворы солей двух- и трехвалентных металлов, а в качестве осадителя брали избыток раствора NaOH с концентрацией 8 моль/л. Синтез проводили в течение 1 ч. Полученную суспензию феррита многократно промывали дистиллированной водой до pH 7–8. До-

полнительно степень отмывки от сульфат- и хлорид-ионов контролировали по удельной проводимости промывных вод, которую доводили до $1.77 \text{ мкСм см}^{-1}$. После синтеза и отмывки в водной среде олеиновую кислоту на поверхностях ферритов переносили в органическую среду без стадии высушивания. Чистоту отмывки суспензии адсорбента от пропилового спирта контролировали ИК-спектроскопическим методом.

С целью уточнения брутто-формулы синтезированных в работе ферритов проводили элементный анализ на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-3 (Германия).

В качестве ПАВ использовали олеиновую (цис-9-октадекановую) кислоту, планарная формула которой, приведена в [2]. Четыреххлористый углерод “ос.ч.” очищали согласно [3]. Степень чистоты растворителей и исследуемых веществ, проверяли ИК-спектроскопическим методом. Для этого снимали спектры растворителей в кюветах из CaF_2 и спектры кислот в пленках на стеклах KRS-5.

Адсорбцию олеиновой кислоты из четыреххлористого углерода на поверхности ферритов проводили при помощи адсорбционной ячейки [4]. Дозирование рабочего раствора кислоты в данном растворителе в суспензию феррит–растворитель проводили при 298.15 К. Равновесные концентрации растворов кислоты определяли методом ИК-спектроскопии на двулучевом спектрофотометре “Specord M-80” по изменению интегральной интенсивности полосы поглощения

валентных колебаний группы $-\text{CH}_2$ с максимумом 2992 см^{-1} , предварительно получив калибровочную зависимость изменения интегральной интенсивности этой полосы от концентрации растворов кислот в четыреххлористом углероде [5]. Погрешность при определении таким методом равновесных концентраций составила 0.3%. Для седиментации магнитных частиц адсорбента использовали постоянный магнит.

После завершения процесса адсорбции в той же адсорбционной ячейке проводили десорбцию кислоты с поверхности ферритов четыреххлористым углеродом. Процесс десорбции проводился отбором из адсорбционной ячейки определенного количества равновесного раствора и последующим добавлением в ячейку определенного количества растворителя. Перед отбором пробы магнитные частицы адсорбента с адсорбированной кислотой декантировали магнитным полем. После установления равновесия в системе равновесные концентрации кислоты определяли тем же методом, что и при адсорбции.

Величину избыточной адсорбции рассчитывали по уравнению (1):

$$\Gamma = (c_0 - c)m_1/m_2 \times 1000, \quad (1)$$

где m_1 — масса растворителя, m_2 — масса адсорбента, c_0 и c — исходная и равновесная молярная концентрация ПАВ в растворе соответственно.

Большинство реальных адсорбентов относятся к веществам с пористой структурой поверхности. Известно, что в процессах адсорбции на пористых адсорбентах невозможно упорядоченное послойное заполнение адсорбционных объемов в результате влияния адсорбционных потенциалов стенок пор [6]. Поэтому для описания адсорбционных равновесий на поверхности ферритов была выбрана модель адсорбции на микропористых адсорбентах Дубинина–Радушкевича–Астахова (ТОЗМ).

Расчет параметров изотерм адсорбции проводили в предположении о микропористой поверхности феррита. С целью определения среднего размера конденсированных частиц ферритной фазы выполняли дисперсионный анализ водных суспензий ферритов. Дисперсионный анализ проводили лазерным дисперсионным анализатором размеров микрочастиц FRITSCН (Германия) с измерительным диапазоном 0.3–300 мкм. По экспериментальным данным строили дифференциальные кривые распределения по размерам частиц ферритов. Данные показали, что суспензии ферритов марганца и меди после синтеза находятся в сильно агрегированном состоянии, средний размер частиц наибольшей фракции составляет 6–8 мкм, следовательно, адсорбент обладает микропорами.

Параметры изотерм адсорбции (по ТОЗМ) олеиновой кислоты из растворов четыреххлористого углерода на поверхности ферритов при 298.15 К

ПАВ	a_m	E_a	V_n
Феррит марганца	23	10.9	7.4
Феррит меди	0.4	11.7	0.1

Обозначения: a_m — величина предельной адсорбции, ммоль/г; E_a — характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль; V_n — объем пор адсорбента, см³/г.

Изотерма адсорбции по ТОЗМ записывается в виде уравнения:

$$a = a_m \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{\beta E_a} \ln \left(\frac{c_s}{c} \right) \right]^n \right\}, \quad (2)$$

где a — величина адсорбции адсорбата (моль/г адсорбента), c — равновесная концентрация в растворе (моль/л), c_s — концентрация насыщенного раствора адсорбата, равная его растворимости (моль/л) (олеиновая кислота не имеет предела растворимости в четыреххлористом углероде, поэтому c_s рассчитывали как количество вещества в литре кислоты), a_m — величина предельной адсорбции адсорбата (моль/г адсорбента), E_a — характеристическая энергия адсорбента (Дж/моль), n — параметр, связанный со структурой пористого пространства твердого адсорбента (в случае адсорбции из растворов $n = 2$), β — коэффициент аффинности ($\beta = 1$) [7, 8].

Определение величины пористого пространства адсорбента (V_n) проводили с использованием средней молекулярной массы адсорбата в предположении, что в пористом пространстве магнетита адсорбируется насыщенный раствор адсорбата [1].

Объем пористого пространства находили по уравнению:

$$V_n = a_m M r_A / \rho_A, \quad (3)$$

где a_m — величина предельной адсорбции адсорбата; $M r_A$ и ρ_A — молекулярная масса и плотность адсорбата соответственно.

Характеристическую энергию адсорбции по ТОЗМ определяли как тангенс угла наклона прямой в координатах $(\ln(c_s/c))^2 = f(\ln a)$. Данные параметры представлены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По экспериментальным данным были построены изотермы адсорбции–десорбции олеиновой кислоты на высокодисперсных ферритах, которые представлены на рис. 1, 2. По известной классификации экспериментальных изотерм адсорбции из растворов [6], полученные изотермы адсорбции олеиновой кислоты на поверхности

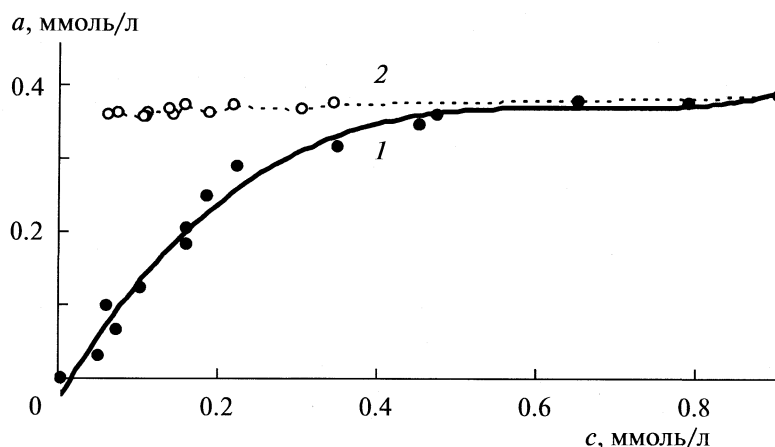


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1) — десорбции (2) олеиновой кислоты из раствора CCl_4 на поверхности феррита марганца.

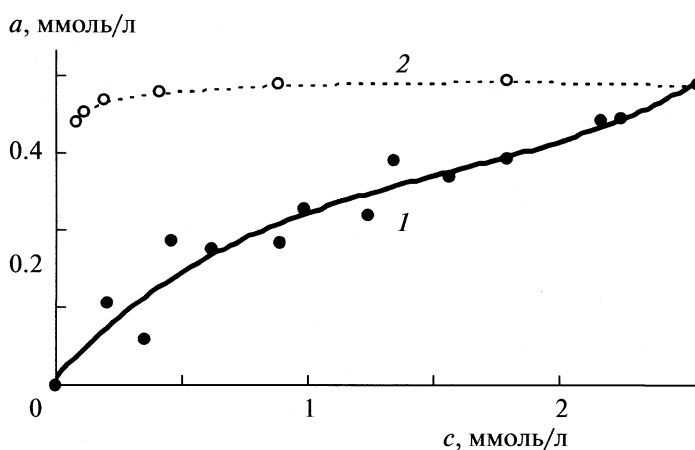


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1) — десорбции (2) олеиновой кислоты из раствора CCl_4 на поверхности феррита меди.

ферритов относятся к L-типу. Анализ изотерм позволяет утверждать, что изотерма адсорбции олеиновой кислоты на поверхности феррита марганца (тип 2L) очень схожа с изотермой адсорбции жирных кислот из гептана на поверхности магнетита, а изотерма олеиновой кислоты на поверхности феррита меди (тип 3L) подобна изотерме адсорбции жирных кислот из гексана на поверхности магнетита [4]. Такого типа изотермы характеризуют процессы адсорбции с параллельной ориентацией молекул адсорбата относительно поверхности. Для изотермы типа 2L характерно наличие почти горизонтального плато, а дальнейшая адсорбция выше уровня насыщения дает изотерму типа 3L [6].

В области концентраций адсорбата для феррита марганца (в интервале 0–0.4 ммоль/л) и феррита меди (в интервале 0–1.5 ммоль/л) изотермы адсорбции кислот удовлетворительно описываются уравнением ТОЗМ. В этой области происходит

объемное заполнение пор ферритов сорбционными растворами. В области высоких концентраций для феррита марганца протекает процесс конденсации адсорбционных растворов исследуемого ПАВ в мезо-макропорах и на внешней поверхности частиц феррита, что вызывает рост изотерм адсорбции. Для феррита меди с увеличением концентрации олеиновой кислоты при концентрации 2 ммоль/л на изотерме наблюдается перегиб, возможно, связанный с изменением ориентации молекул на поверхности, а также с процессом конденсации адсорбционных растворов исследуемого ПАВ в макропорах. На рис. 3 в качестве примера приведены изотермы адсорбции олеиновой кислоты из растворов CCl_4 , построенные в линейных координатах уравнения ТОЗМ.

При адсорбции жирной кислоты (рис. 1, 2) для феррита марганца при концентрации 0.9 ммоль/л и для феррита меди при концентрации 2.6 ммоль/л происходит пептизация системы. Под воздей-

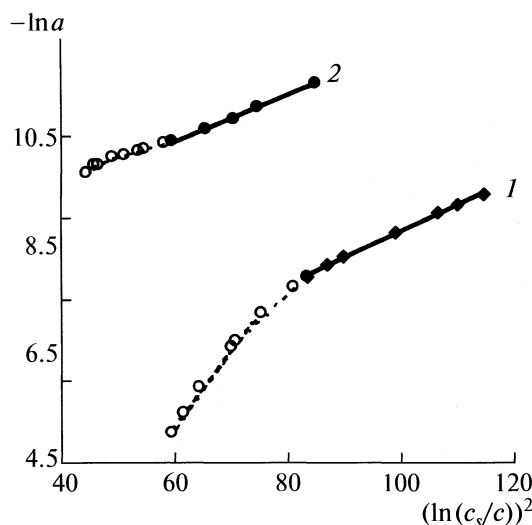


Рис. 3. Изотермы адсорбции олеиновой кислоты из CCl_4 на поверхности феррита марганца (1) и меди (2) в линейных координатах уравнения Дубинина–Радушкевича–Астахова.

ствием ПАВ при больших степенях заполнения адсорбата в микропорах происходит деформация поверхности, т.е. идет разрушение агрегатов феррита (эффект Ребиндера). В результате мельчайшие частицы феррита не осаждаются магнитным полем, и определение равновесной концентрации методом ИК-спектроскопии становится невозможным. При данных концентрациях начало пептизации свидетельствует о сильном взаимодействии между адсорбатом и адсорбентом.

Экстраполяцией линейных участков изотерм, построенных в линейных координатах уравнения ТОЗМ, были определены предельные величины адсорбции и характеристические энергии адсорбции олеиновой кислоты из четыреххлористого углерода на поверхности ферритов марганца и меди. Данные параметры представлены в таблице.

Характеристическая энергия адсорбции (E_a) является параметром микропористой структуры и качественно связана с размером микропор. Увеличение характеристической энергии для феррита меди (см. таблицу), видимо, связано с уменьшением порового пространства. Величина объема порового пространства ферритов ($0.1 \text{ см}^3/\text{г}$) подтверждает его микропористую структуру.

Кривые распределения по размерам частиц феррита марганца и меди (рис. 4) имеют максимумы в области 8.0 и 4.0 мкм соответственно. Для частиц, адсорбированных на поверхности феррита меди, высота максимума уменьшается, а полидисперсность системы растет.

Согласно данным таблицы, величина предельной адсорбции олеиновой кислоты, адсорбированной из раствора CCl_4 на поверхности ферри-

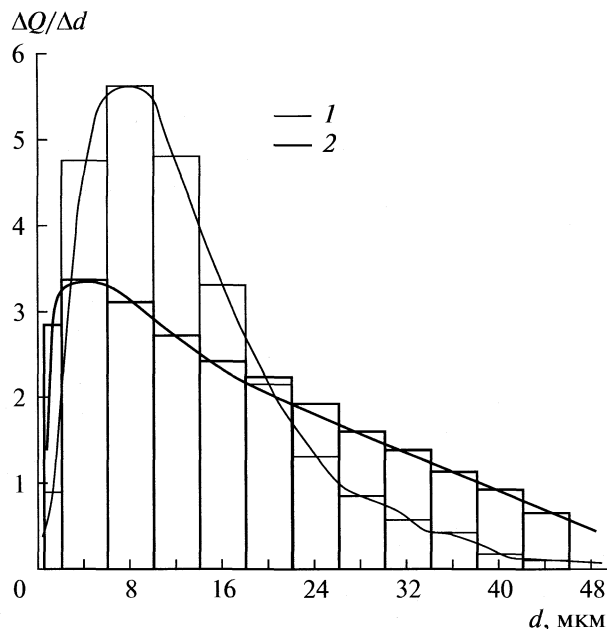


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц феррита марганца (1) и меди (2), синтезированных при 100°C , по размерам.

тов марганца и феррита меди различается на два порядка, причем для феррита марганца она выше и составляет $a_m = 23 \text{ ммоль/г}$. Это связано с увеличением удельной поверхности феррита марганца, увеличением объема пористого пространства и уменьшением размеров частиц.

Для расчета величин десорбции использовали уравнение (1). За исходную концентрацию брали концентрацию ПАВ после добавления чистого растворителя, а равновесные концентрации определяли ИК-спектроскопическим методом.

Интерпретация экспериментальных результатов достаточно затруднительна, потому что десорбция в подобных системах ранее не изучалась. Изотермы десорбции для всех систем имеют петлю гистерезиса. Характер кривых десорбции подобен десорбции газов на пористых поверхностях, где тип петли гистерезиса связывается с определенным типом пористой структуры. У ряда изотерм L-типа петля гистерезиса может простираться в область очень низких концентраций или заканчиваться значительно раньше [9], как в случае изотермы адсорбции олеиновой кислоты на поверхности феррита марганца. Причин для такого гистерезиса несколько, но все они связаны с удержанием адсорбата в микропорах адсорбента [8]. Гистерезис при высоких концентрациях обусловлен дезагрегацией частиц, сопровождающей адсорбцию. При дезагрегации происходит разрушение структуры, в результате разрыва слабых связей между частицами, что открывает доступ в полости, ранее недоступные молекулам адсорба-

та. Второй причиной гистерезиса при низких концентрациях является прохождение молекул ПАВ в более широкие полости адсорбента через уже существующие сужения пор [9].

По данной классификации [8], характер петли гистерезиса отражает комбинацию щелевидных микропор и мезопор, встречающуюся в некоторых типах адсорбентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”: подпрограмма “Создание новых конструкционных и функциональных материалов на базе нанотехнологий” и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00532а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рамазанова А.Г.* Адсорбция поверхностно-активных веществ из органических растворителей и воды на поверхности магнетита: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2000.
2. *Королев В.В., Рамазанова А.Г., Балмасова О.В., Яшкова В.И. и др.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 6. С. 779.
3. *Корякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия, 1974. 408 с.
4. *Королев В.В., Рамазанова А.Г., Блинов А.В. и др.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 6. С. 783.
5. *Королев В.В., Рамазанова А.Г., Блинов А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 11. С. 1888.
6. *Парфит Г. и Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986.
7. *Дубинин М.М.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1991. № 1. С. 9.
8. *Карнаухов А.П.* Адсорбция текстуры дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
9. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 631.445.41:182.22

ВЛИЯНИЕ ПРЕАДСОРБИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

© 2010 г. Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский

Российская академия наук,

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения

Пушино, Московская область

E-mail: colloid4@rambler.ru, pinsky@issp.serpukhov.su

Поступила в редакцию 21.11.2008 г.

В экспериментах по определению теплоты смачивания и термографических данных изучено влияние преадресорбированных слоев полиэлектролитов (ПЭ) на гидрофильно-гидрофобные свойства синтетических алюмосиликатов заданного состава. Показано, что взаимодействие ПЭ с отрицательно заряженными участками поверхности алюмосиликатов происходит по механизму физической адсорбции, а с участками, несущими положительный заряд, — по механизму активированной хемосорбции. Сделан вывод, что образующиеся на поверхности минералоорганические кластерные структуры существенно изменяют физико-химические свойства модифицированной поверхности гелей: смачиваемость и структурно-сорбционные характеристики.

Высокодисперсные аморфные алюмосиликаты и продукты их взаимодействия с природными органическими веществами являются составной частью многих природных образований и играют важную роль в их формировании, свойствах и функциях. Особенно широко подобные соединения распространены в почвах и, очевидно, являются их важнейшими компонентами, носителями генетической информации. Они влияют на многие физико-химические свойства почв: структуру, набухаемость, поглощательную способность и др. [1–3].

Существуют различные точки зрения на природу минералоорганических соединений. В частности, в работах [4–6] изучены органоминеральные компоненты выделенные из почв. Показано, что они представляют собой структурированный органо-минеральный гель, в котором структурирующими агентами являются минеральные частицы. В то же время, эти соединения влияют на адсорбционные процессы, электрические и структурно-механические свойства, скорость диффузии веществ в почвах, пьезоэффект и другие свойства и функции. В работах [7, 8] установлено, что образование минералоорганических соединений за счет взаимодействия полиэлектролитов (ПЭ) алифатической структуры с алюмосиликатами в очень большой степени зависит от характера поверхности твердой фазы — присутствия на ней положительно и отрицательно заряженных ареалов, а также строения и состава функциональных групп полиэлектролитов. Образование таких соединений на поверхности алюмосиликатов за счет адсорбции полиэлектролитов, в том числе и гуминовых веществ, существен-

ным образом меняет подвижность компонентов почвенного органического вещества, обуславливают химическую и энергетическую неоднородность поверхности окристаллизованных и аморфных соединений кремния, алюминия и железа.

Модифицирование приповерхностного слоя органическими веществами влияет на поглощательную способность, смачиваемость, кислотно-основную буферность и, как следствие, миграционную способность катионов и анионов, а также органических молекул в почвах [7–17]. В работе В.В. Добровольского [9] установлено, что в процессе почвообразования на поверхности высокодисперсных минеральных частиц почвы формируются полимолекулярные пленки гуминовых кислот, способствующие слипанию и агрегированию частиц. Устойчивость микроагрегатов в значительной степени зависит от фракционного состава гуминовых кислот, фиксированных на поверхности частиц. Она усиливается, если в составе органического вещества преобладают высокомолекулярные кислоты и уменьшается с увеличением доли низкомолекулярных кислот. Катионы металлов прочно связанные в пленках гуминовых кислот на поверхности высокодисперсных частиц, являются важной миграционной формой рассеянных металлов в почвах.

Исследование процессов бинарного обмена на почвах с участием катионов тяжелых металлов (Cd, Cu, Pb и Zn) и Ca свидетельствует о неоднородности поверхности почвенных частиц, в результате чего энергия взаимодействия ТМ с поверхностью зависит от степени заполнения поверхности [12].

Таблица 1. Основные характеристики состава, физико-химических и структурно-сорбционных свойств гелей

Основные характеристики	С	АС-1	АС-2	АС-3	А
SiO ₂ , %	100	49.3	34.0	17.0	0
Al ₂ O ₃ , %	0	20.9	36.4	53.2	100
K ₂ O, %	—	0.06	0.03	0.02	—
Na ₂ O, %	—	8.54	0.05	0.01	—
Cl, %	—	0.04	0.05	0.08	—
ППП, %	—	21.4	29.8	29.2	—
$S_{уд}$, м ² /г	750	167	248	194	244
V , см ³ /г	1.01	1.71	0.75	0.53	0.51
d , Å	51	410	121	118	84
Q , кал/г	22.4	13.5	18.2	17.4	16.2
$S_{уд}$ по Q , м ² /г	800	487	657	630	585
a_m , ммоль/г	5.37	3.17	4.40	3.68	4.16
$S_{уд}(H_2O)$, м ² /г	480	282	392	328	372
V_s , ммоль/г	23.8	17.3	21.0	17.8	17.5
d_s , Å	35.8	42.7	38.6	39.0	34.9

Обозначения: $S_{уд}$ — удельная поверхность по аргону, V — суммарный объем пор, d — средний диаметр пор, Q — теплота смачивания водой, a_m — емкость монослоя по воде, V_s — предельный сорбционный объем (ммоль/г по воде), d_s — эффективный диаметр пор. Мольный состав (SiO₂: Al₂O₃) — АС-1 — 4 : 1, АС-2 — 1.7 : 1, АС-3 — 1 : 2; знак заряда: С — отрицательный, АС-1 — отрицательный, АС-2 — положительный, АС-3 — положительный, А — положительный; ППП — потери при прокаливании.

Как показано в работах [7, 8] при малых заполнениях поверхности адсорбента молекулами полиэлектролитов взаимодействие осуществляется по механизму активированной хемосорбции, при больших — по механизму физической адсорбции, что приводит к кластерно-матричному распределению минералоорганических соединений на поверхности. Это подтверждает сложный характер процессов трансформации поверхности в результате адсорбции полиэлектролитов, что существенным образом может изменять ее гидрофильно-гидрофобные и поглотительные характеристики.

Цель работы — изучение влияния полиэлектролитов алифатического строения с различным составом функциональных групп адсорбированных синтетическими алюмосиликатами заданного состава на их гидрофильно-гидрофобные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве минеральной основы формирования минералоорганических соединений были использованы специально синтезированные методом химической конденсации силикагель (С), алюмогель (А) и алюмосиликаты с соотношением SiO₂ к Al₂O₃ равным 4:1 (АС-1), 2:1 (АС-2) и 1:2 (АС-3). Схема синтеза включала стадии: золь — коагуляция — синерезис — промывка — сушка — активация. Стадии получения искусственных рентгеноаморфных алюмосиликатов описаны в работах [18, 19]. Основные характеристики полученных алюмосиликатов представлены в табл. 1. В целом, представленный ряд отражает состав

природных алюмосиликатных систем и является их физической моделью.

В качестве полиэлектролитов использовали высокомолекулярные поверхностно-активные соединения алифатического строения, содержащие в цепи макромолекулы различные полярные группы: поливиниловый спирт (ПВС: ОН), полиакриловая кислота (ПАК: СООН), полиакриламид (ПАА: CONH₂), сополимер производных акриловой кислоты (ПАА-1: СООН, CONH₂, CONHCO) и не полностью гидролизованый полиакрилонитрил (К-4: СООН, CONH₂, COONa). Химические формулы единичных звеньев и физико-химические свойства ПЭ приведены в табл. 2.

Адсорбцию ПЭ на поверхности алюмосиликатов изучали из разбавленных водных растворов вискозиметрическим методом (ВЗ- 4) в зависимости от времени взаимодействия в интервале концентраций от 1×10^{-5} до $1 \times 10^{-1}\%$. Суспензию взбалтывали 1–2 мин на мешалке в закрытых сосудах, затем оставляли в состоянии покоя на 48 ч, после чего разделяли твердую и жидкую части на центрифуге ЦЛС с коэффициентом разделения 2.5. Центрифугаты отбирали и термостатировали при 20°C в течение 15 мин, после чего в них определяли концентрацию ПЭ и рассчитывали величины адсорбции по формуле:

$$\Gamma = (c_0 - c_t)V \times 10/m \text{ или } \Gamma_1 = (c_0 - c_t)V \times 10/mS, \quad (1)$$

где Γ и Γ_1 — величины адсорбции в мг/г и мг/м² соответственно, c_0 — начальная и c_t — концентрации полимера в растворе к моменту времени t , г/100 мл; m — навеска адсорбента, г; S — удельная поверхность, м²/г.

Таблица 2. Структура и молекулярные массы используемых полиэлектролитов

Полиэлектродит	Структура элементарных звеньев и состав функциональных групп, %	M , г/моль	ρ , г/см ³
ПВС	...—CH ₂ —CH—...; OH — 100%	2.2×10^4 (I)	1.142
ПАК	...—CH ₂ —CH—...; COOH — 100%	1.88×10^6 (II)	1.195
ПАА	...—CH ₂ —CH—...; CONH ₂ — 100%	5.0×10^5 (I)	1.125
ПАА-1	...—CH ₂ —CH—...CH ₂ —CH—CH ₂ —CH—...CH ₂ —CH—...; OCNH ₂ — 25–30%; OC—NH—CO — 13.3%; COOH — 50–60%	5.27×10^6 (II)	1.280
К-4	...—CH ₂ —CH—...CH ₂ —CH—...CH ₂ —CH—...CH ₂ —CH—...COOH — 5–10%; COONa — 30–35%; CONH ₂ — 20–25%; OC—NH—CO — 7–9 %	2.4×10^5 (I)	1.250

Обозначения: ρ — плотность, M — молекулярная масса, определяемая по характеристической вязкости (I) и светорассеянию (II).

Величины удельной поверхности определяли по физической сорбции аргона газохроматографическим методом (метод тепловой десорбции) [20], а сорбцию паров воды изучали в вакуумно-сорбционной установке типа Мак—Бэна—Бакра с пружинными кварцевыми весами при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Чувствительность пружин составляла 4–6 мкмоля на 1 г сорбента. По сорбции паров воды рассчитывали емкость монослоя и величину удельной поверхности, используя уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ [21]:

$$(p/p_s)/a(1 - p/p_s) = 1/a_m c + \{(c - 1)/a_m\}p/p_s, \quad (2)$$

где a — величина адсорбции, соответствующая относительному давлению p/p_s ; p_s — давление насыщенного пара адсорбированного вещества; a_m — емкость монослоя, ммоль/г; c — константа, связанная с теплотой адсорбции и температурой $E_1 - E_2 = 2.3 \lg c$. Применимость уравнения БЭТ устанавливалась прямолинейностью участка (в интервале относительных давлений от 0.05 до 0.3) в координатах $p/p_s : a(1 - p/p_s)$ и p/p_s . Прямолинейный участок при экстраполяции до $p/p_s = 0$ отсекал на оси ординат отрезок, равный $1/(ca_m)$, наклон прямолинейного участка кривой равен $c - 1/(ca_m)$. Из этих двух величин определяли c и a_m , а затем рассчитывали эффективную удельную поверхность по формуле:

$$S_{\text{уд}} = Nw_0a_m = 6.02 \times 10^{20}a_mw_0, \quad (3)$$

где w_0 — площадь, занимаемая молекулой воды в плотном мономолекулярном слое ($14.8 \text{ \AA}^2$, N — число Авогадро).

Теплоты смачивания определяли в адиабатическом калориметре типа Киселева—Ильина с постоянным эквивалентным теплообменом [19, 22]. Количество тепла рассчитывали по формуле:

$$Q = [(HC + K)\Delta t]/m, \quad (4)$$

где Q — теплота, кал/г; HC — произведение количества смачивающей жидкости на ее плотность; K — тепловое значение калориметрической системы, определяемое по теплоте растворения KCl; m — навеска, г; Δt — разница температур в резуль-

тате выделения тепла при смачивании. Дифференциально-термический анализ (ДТА) модифицированных полиэлектролитами алюмосиликатов проводили на дифференциальном термографепирометре Курнакова.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что изотермы адсорбции для большинства систем гель — ПЭ имеют ленгмюровский вид (или Н-тип по классификации Джайлса). Начальные участки изотерм, что наиболее выражено для глиноземсодержащих адсорбентов, практически совпадают с осью ординат. Это указывает на практически полное связывание полимера поверхностью адсорбента (рис. 1). Такая форма изотерм характерна для специфической адсорбции или хемосорбции. При этом крутизна подъема изотермы на начальном участке и предельные величины адсорбции значительно больше на положительно заряженных гелях. Используя уравнение Ленгмюра, для подсчета предельной адсорбции ПЭ из экспериментально полученных изотерм адсорбции (см. рис. 1), были получены Γ_∞ (экспериментальные). При использовании уравнения Ленгмюра приняты допущения, указываемые для описания адсорбции полимеров во многих работах [13, 23, 24]. Учитывая возможность специфической адсорбции полиэлектролитов в наших исследованиях, было подсчитано теоретическое количество слоев адсорбированных полимеров на поверхности алюмосиликатов. Для этого сначала рассчитывали площадь q , которую занимает одно звено макромолекулы ПЭ, а затем количество адсорбированных слоев n на поверхности сорбента при условии, что плотность адсорбционного слоя равна плотности этого полимера. Расчет проводили по формулам, которые приводятся в работах [23, 24].

$$q = (M/dN)^{2/3}; \quad n = \Gamma_\infty q N / MS, \quad (5)$$

где M — молекулярная масса основного звена цепи макромолекулы, d — плотность полимера, n — количество слоев адсорбтива. Плотности высу-

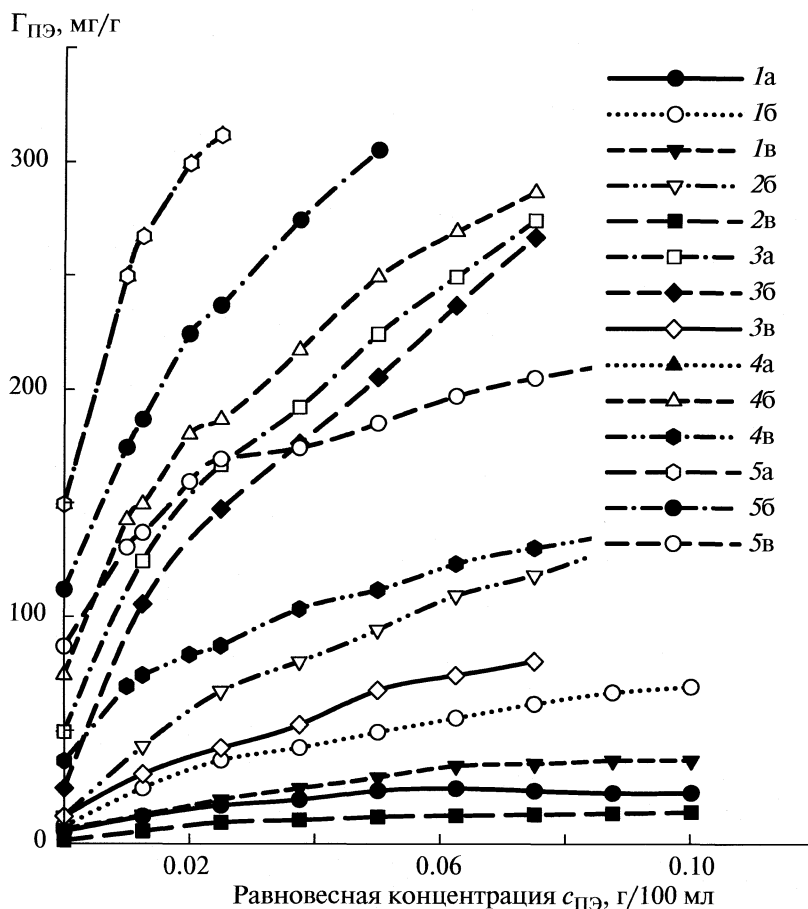


Рис. 1. Изотермы адсорбции полиэлектролитов ПАК (а), ПАА-1 (б), К-4 (в) на силикагеле (1), АС-1 (2), АС-2 (3), АС-3 (4) и алюмогеле (5).

шенных полимеров, определенных пикнометрически по бензолу (г/см^3) отличаются друг от друга (ПАК – 1.195, ПАА – 1.125), S – удельная поверхность по аргону (табл. 1)

Принимая $n = 1$, можно определить весовое количество полимера (мг/г), необходимое для полного покрытия поверхности адсорбента монослоем. Такой расчет проводился при допущении, что молекулы линейных полимеров под действием адсорбционных сил распрямляются на поверхности адсорбента. Однако известно [23], что макромолекулы ПЭ в растворах чаще всего находятся в глобулярном или фибриллярном состоянии. Допустить переход макромолекулы из глобулярного состояния в полностью распрямленное и плотно упакованное состояние на поверхности адсорбента в виде монослоя, по мнению Киселева [25], можно только в исключительных случаях, когда силы адсорбционного взаимодействия очень велики и гораздо больше внутримолекулярных или межмолекулярных сил. Чаще всего молекулы полимера взаимодействуют с поверхностью адсорбента посредством только отдельных звеньев. Тем не менее, полученные ре-

зультаты с учетом сказанного выше дают определенное представление о характере взаимодействия адсорбированных ПЭ с поверхностью адсорбента. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Сравнение значений Γ_∞ исследуемых ПЭ гелями, позволяет отметить ряд закономерностей. В случае отрицательно заряженного адсорбента (силикагель) экспериментально найденные значения предельной адсорбции для всех ПЭ намного меньше теоретически рассчитанных. Для отрицательно или положительно заряженных гелей промежуточного состава с высокой долей положительно (АС-2) или отрицательно заряженных (АС-1) участков, соответственно, экспериментально определенные значения Γ_∞ могут быть как меньше, так и больше теоретически рассчитанных.

В случае положительно заряженных гелей (АС-3 и А) экспериментально найденные величины Γ_∞ для всех ПЭ много больше теоретически рассчитанных величин. Исключение составляет поливиниловый спирт, поглощение которого практически не зависит от состава адсорбентов. Это обусловлено его слабой диссоциацией и вытекающим из

Таблица 3. Экспериментальные (Γ_{∞} , мг/г) и теоретические (Γ'_{∞} , мг/г) значения предельной адсорбции полиэлектролитов и число слоев (n) в зависимости от состава гелей

Образец	ПАК			ПАА-1			К-4			ПАА			ПВС		
	Γ_{∞}	Γ'_{∞}	n	Γ_{∞}	Γ'_{∞}	n	Γ_{∞}	Γ'_{∞}	n	Γ_{∞}	Γ'_{∞}	n	Γ_{∞}	Γ'_{∞}	n
Силикагель	30	422	0.07	93	467	0.20	40	460	0.09	100	400	0.25	70	350	0.20
АС-1	—	—	—	190	104	1.81	48	102	0.47	100	88	1.13	45	76	0.59
АС-2	238	138	1.72	238	154	1.54	110	152	0.73	100	132	0.76	45	113	0.40
АС-3	310	94	3.28	254	105	2.41	147	102	1.44	244	89	2.70	40	90	0.45
Алюмогель	310	141	2.18	306	157	1.94	207	154	1.34	244	134	1.83	4	115	0.35

этого слабым взаимодействием с поверхностными функциональными группами адсорбента любой природы. Очевидно, конкретные соотношения теоретических и экспериментальных значений предельных адсорбций связаны также с составом и свойствами ПЭ.

Если рассмотреть влияние состава адсорбентов на отношение экспериментально найденных и теоретически рассчитанных значений предельных адсорбций, то можно отметить тенденцию к увеличению этого отношения и, следовательно, к росту числа адсорбционных слоев (n) с увеличением доли положительного заряда в геле (см. табл. 3). Причем, в наибольшей степени эта тенденция характерна для адсорбции ПАК. Для сложных молекул она выражена слабее. Количество слоев при адсорбции ПВС практически не зависит от состава адсорбентов.

Рассмотрим вопрос о характере покрытия неоднородной поверхности адсорбентов ПЭ. Ранее было установлено, что наиболее прочные адсорбционные соединения ПЭ с поверхностью синтезированных гелей формируются при взаимодействии карбоксилсодержащих молекул с положительно заряженными участками поверхности [26]. При этом теплота адсорбции достигает 40 ккал/моль [27]. Такие участки в разных соотношениях присутствуют на поверхности всех используемых нами гелей, в том числе на поверхности силикагеля, что обуславливает незначительную адсорбцию ПАК. Можно предположить, что именно на этих участках, площадь поверхности которых нам неизвестна априори, в наибольшей степени выполняются условия необходимые для расчета числа адсорбционных слоев. На них же возможна полимолекулярная адсорбция карбоксилсодержащих ПЭ, тогда как оставшаяся часть поверхности относительно индифферентна к полиэлектролитам. В этой области вероятно образование надмолекулярных ассоциатов и глобул.

Это обстоятельство, не учитываемое ранее в теории, можно рассматривать как свидетельство кластерно-матричного строения поверхности синтезированных гелей, а также и других природных алюмосиликатов и требует существенной коррек-

тировки взглядов на механизмы образования минералоорганических соединений на их поверхности, влияния на физико-химические свойства поверхности и функций самой поверхности в природных процессах. Здесь под кластером будем понимать — совокупность однотипных элементов системы формирующих новое свойство или сумму свойств поверхности. Совокупность кластеров формирует активную матрицу.

Способность ПЭ к полимолекулярной адсорбции важна для понимания изменения поверхностных свойств адсорбента, в частности, гидрофильно-гидрофобных свойств, которые характеризуются теплотой смачивания. На рис. 2 представлены зависимости теплоты смачивания поверхности синтетических адсорбентов от вида и количества адсорбированных ПЭ. В связи с тем, что исследуемые адсорбенты характеризуются различными физико-химическими свойствами, полученные зависимости имеют достаточно сложную форму.

Следует отметить, что в соответствии с теорией при образовании монослоя можно ожидать частичной гидрофобизации поверхности в результате переориентации органических молекул гидрофобными частями в объем раствора [24, 28]. После завершения формирования первого адсорбционного слоя, возможно образование второго слоя в результате взаимодействия углеводородных цепей органических полимеров между собой за счет более слабых ван-дер-ваальсовых сил. При этом полярные группы органических молекул образуют внешнюю часть второго адсорбционного слоя и поверхность снова приобретает гидрофильные свойства.

Для поверхности силикагеля модифицированного ПАК, ПАА-1 и К-4 общей закономерностью является снижение теплоты смачивания с увеличением степени покрытия поверхности ПЭ. При низких степенях заполнения поверхности полиэлектролитами уменьшение теплоты смачивания происходит более интенсивно, чем при более высоких. Причем влияние преадсорбированных ПЭ на теплоту смачивания изменяется в ряду: ПАК > ПАА-1 $\approx$ К-4. Восстановления гидрофильных свойств поверхности с увеличением степени

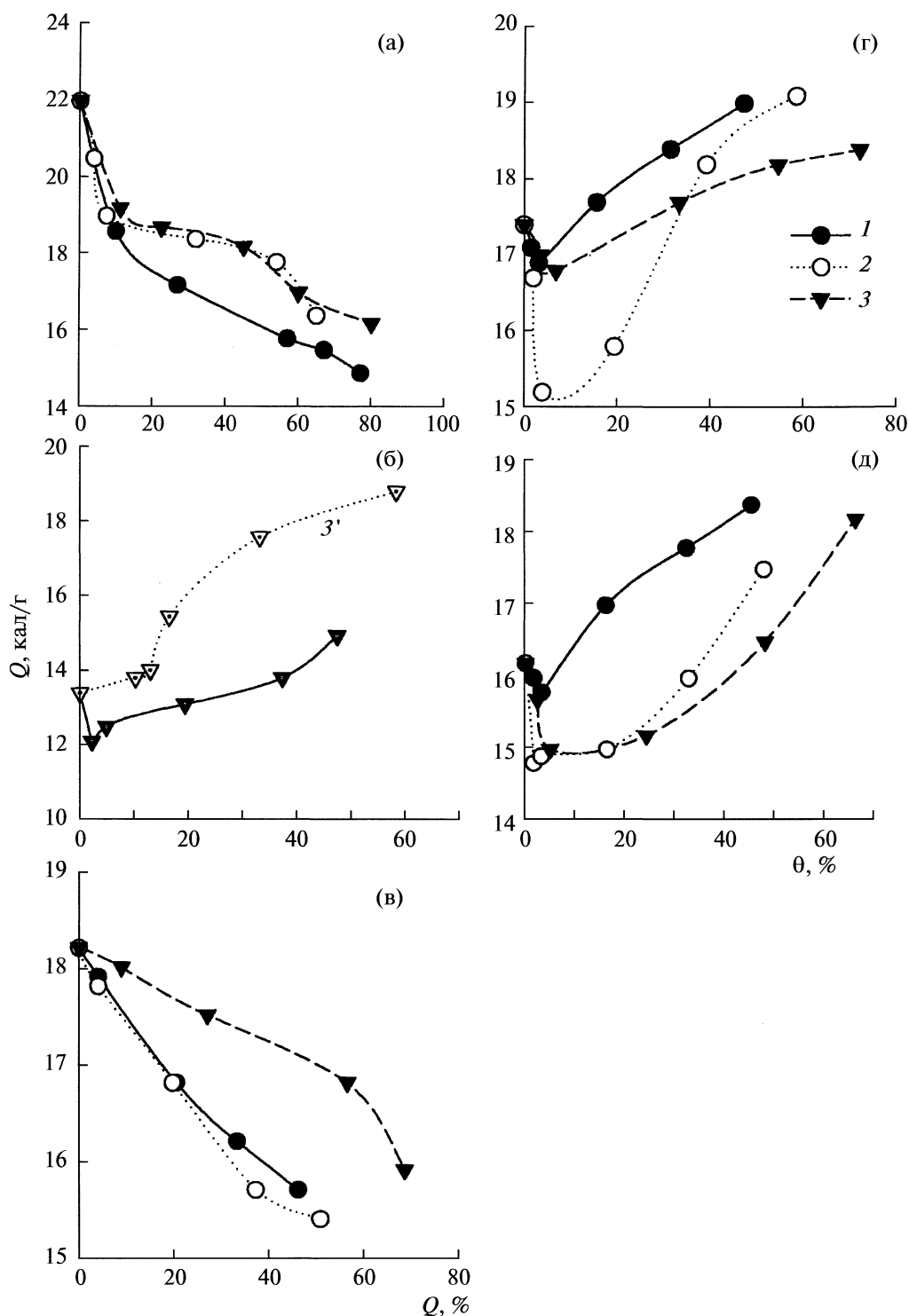


Рис. 2. Зависимость теплот смачивания (Q) силикагеля (а), алюмосиликагелей: АС-1 (б), АС-2 (в), АС-3 (г) и алюмогеля (д) от количества и вида адсорбированного полиэлектrolита: ПАК (1), ПАА-1 (2, 3'), К-4 (3); θ – степень заполнения поверхности ПЭ.

покрытия поверхности ПЭ не происходит в силу низких абсолютных значений предельной адсорбции, недостаточных даже для формирования монослоя.

Для адсорбентов переходного состава, отрицательно заряженных с повышенным содержанием SiO_2 (АС-1) и положительно заряженных с также повышенным содержанием SiO_2 (АС-2) соответ-

ственно, характерны различные формы зависимости теплоты смачивания от степени покрытия поверхности полиэлектролитами: почти линейное уменьшение — для АС-2. При этом по влиянию на теплоту смачивания полиэлектролиты образуют ряд: ПАК $\approx$ ПАА-1 > К-4. Адсорбция К-4 на АС-1 существенно увеличивает теплоту смачивания поверхности, тогда как при адсорбции ПАА-1 сначала происходит незначительная гидрофобизация поверхности, а затем медленное увеличение теплоты смачивания. Заметим, что только ПАА-1 адсорбируется АС-1 в количестве в 1.8 раза превышающем теоретически необходимое для образования монослоя.

Положительно заряженные гели (АС-3 и А) практически полностью поглощают ПЭ из растворов, а количество прочно связанных ПЭ значительно выше, чем в случае с гелями промежуточного состава или силикагеля [см. рис. 1]. В этом случае доминирующую роль играет высокая плотность положительного заряда на отдельных участках поверхности и возможность полимолекулярной адсорбции, характерная для всех исследуемых полиэлектролитов. Соответственно зависимость $Q = f(\Gamma_\infty)$ для данных адсорбентов, которая характеризуется незначительным снижением теплоты смачивания (повышения гидрофобности) при малых покрытиях поверхности и последующим ее увеличением (повышение гидрофильности) при больших. Причем, значения теплоты смачивания достигают величин превышающих соответствующие значения для не модифицированных поверхностей. Очевидно, при небольших степенях покрытия поверхности адсорбентов гидрофобизация происходит вследствие образования монослоя на отдельных участках поверхности. В обоих случаях по влиянию на гидрофобизацию поверхности ПЭ образуют ряд: ПАА-1 > К-4 > ПАК, а на последующую гидрофилизацию поверхности — ПАК > ПАА-1 > К-4. Характерно, что теплота смачивания поверхности при относительно высоких степенях покрытия ПАА-1 растет быстрее, чем при адсорбции других ПЭ.

Химический состав ПЭ оказывает существенное влияние на теплоту смачивания модифицированных ими поверхностей адсорбентов. Так, для силикагеля характерно уменьшение теплоты смачивания поверхности при увеличении степени покрытия поверхности всеми ПЭ. В наибольшей степени это реализуется при адсорбции ПАК, поскольку данный полиэлектролит имеет только одну карбоксильную группу, ориентированную к поверхности адсорбента на участках поверхности несущих положительный заряд. Более сложные полимеры (ПАА-1 и К-4), имеющие в своем составе карбоксильную, амидную, имидную и солевую группы в меньшей степени влияют на изменение теплоты смачивания. Очевидно, карбоксильные и солевые группы адсорбирован-

ных полимеров ориентированы преимущественно к положительно заряженным участкам на поверхности адсорбента, а амидные и имидные — частично в объем раствора, частично к отрицательно заряженным участкам. Это соответствует известным данным о том, что карбоксильные группы обладают большей гидрофильностью, чем амидные: они связывают четыре молекулы воды, тогда как амидные группы — только одну [28]. Углеводородные “хвосты” ПЭ в целом гидрофобны. Для ПАА-1 и К-4 возможно также образование надмолекулярных ассоциатов в растворе вблизи отрицательно заряженных участков поверхности синтетических гелей [7, 8]. Значения теплоты смачивания поверхностей адсорбентов, модифицированных полиэлектролитами и их структурно-сорбционные характеристики представлены в табл. 4.

Особенности влияния преадсорбированных полиэлектролитов на гидрофобно-гидрофильные свойства исследуемых гелей прослеживаются также при анализе кривых ДТА (рис. 3). Установлено, что на силикагеле низкотемпературный эндотермический эффект при 105°C, обусловленный удалением адсорбированной влаги, уменьшается после обработки его ПЭ малыми концентрациями, что указывает на частичную гидрофобизацию поверхности. Очень небольшой эндотермический эффект у исходного силикагеля при температуре 260°C, вызван, по-видимому, потерей конституционной воды. После обработки силикагеля полиэлектролитами появляются очень слабые эндотермические эффекты в области 340–345°C, обусловленные потерей конституционной воды, связанной с образовавшимися в незначительных количествах минералоорганическими соединениями.

У исходного геля АС-1 оба эндотермических эффекта (105 и 335°C), связанные с потерей адсорбированной и конституционной воды, более выражены по сравнению с силикагелем. После обработки этого образца ПАА-1 низкотемпературный эндотермический эффект, связанный с удалением адсорбированной влаги, смещается в сторону большей температуры (120°C), а эндотермический эффект при 335°C переходит в слабый экзотермический эффект при 310°C, обусловленный, вероятно, деструкцией минералоорганического соединения на положительно заряженных участках поверхности геля. При взаимодействии АС-1 с ПАК и ПАА-1 наблюдается сглаживание кривых. На ДТА кривой АС-1 — ПАК не обнаружено никаких температурных эффектов. Возможно, это связано с пептизацией этого образца. На ДТА кривой “АС-1 — К-4” характерны два слабых эндотермических эффекта при температурах 120 и 265°C.

На положительно заряженном исходном АС-3 эндотермический эффект, связанный с потерей адсорбированной воды появляется при большей температуре (120°C), а эффект, связанный с потерей конституционной воды (255°C) более резко

Таблица 4. Изменение поверхностных свойств гелей под влиянием адсорбированных полиэлектролитов

c , г/100 мл	Γ , мг/г	Q , кал/г	a_m , ммоль/г	$S_{уд}(H_2O)$, м ² /г	V , ммоль/г	d , Å	$S_{уд}$, м ² /г
Силикагель – ПАК							
0.000	—	22.2	5.37	480	23.8	35.8	750
0.050	17.0	15.8	4.85	432	24.7	41.0	620
0.100	20.0	15.2	4.35	388	25.5	47.5	570
Силикагель – ПАА-1							
0.050	30.0	18.4	4.0	359	28.0	56.0	571
0.100	50.0	17.8	3.36	300	29.6	71.0	556
Силикагель – К-4							
0.050	18.0	18.2	4.2	368	25.8	50.5	690
0.100	24.0	17.0	3.9	347	28.0	58.0	553
Алюмосиликагель (АС-3) – ПАК							
0.00	—	17.4	3.68	328	17.8	39.0	194
0.050	49.5	17.7	3.81	340	17.9	37.8	181
0.100	99.5	18.4	3.87	345	19.0	39.6	167
Алюмосиликагель (АС-3) – ПАА-1							
0.050	49.5	15.8	4.55	410	19.0	33.4	188
0.100	99.5	18.2	5.10	455	20.5	32.4	174
Алюмосиликагель (АС-3) – К-4							
0.050	48.8	17.7	4.30	383	18.0	34.0	178
0.100	80.0	18.2	4.92	440	18.6	30.6	171
Алюмогель – ПАК							
0.00	—	16.2	4.16	372	17.5	34.0	244
0.050	49.5	17.0	5.50	490	21.4	31.4	220
0.100	99.5	17.8	5.75	512	22.0	23.0	278
Алюмогель – ПАА-1							
0.050	49.5	15.0	4.90	437	19.8	32.6	294
0.100	99.3	16.0	5.26	470	19.5	29.8	320
Алюмогель – К-4							
0.050	49.7	15.2	3.97	354	19.8	40.2	345
0.100	98.5	16.5	4.22	376	20.1	35.2	412

Обозначения: c – исходная концентрация ПЭ, Γ – адсорбция ПЭ, Q – теплота смачивания водой, a_m – емкость монослоя по сорбции паров воды, $S_{уд}(H_2O)$ – удельная поверхность по воде, V – предельный сорбционный объем пор по воде, d – диаметр пор, $S_{уд}$ – удельная поверхность по аргону.

выражен по сравнению с силикагелем и АС-1. Адсорбированные ПАК, ПАА-1 и К-4 несколько смещают оба эти эффекта в сторону меньших температур. В области 370°C (в случае ПАК и К-4) появляется дополнительный слабый эндоэффект и два экзоэффекта при 390 и 540°C в случае ПАК и ПАА-1, несвойственные исходному АС-3. Такие же экзоэффекты (360, 390 и 500°C) наблюдаются для алюмогеля, модифицированного ПЭ. Появление новых экзоэффектов, связано, по-видимому, с разрушением и или окислением поверхностных металлоорганических соединений, представляющих собой основные соли, образовав-

шиеся при взаимодействии потенциалоопределяющих ионов Al^{3+} с ПЭ. Эндоэффекты при 370°C, не связанные с потерей воды, появляются, по-видимому, вследствие дегидрогенизации (пиролиза) присутствующих минералоорганических веществ. Разложение самих ПЭ происходит при более низкой температуре. Например, для свободного ПАА-1 на кривой ДТА обнаружен только один очень большой эндотермический эффект в области 220–240°C.

Таким образом, наличие на поверхности адсорбентов отрицательно и положительно заряженных участков оказывает существенное влияние на гид-

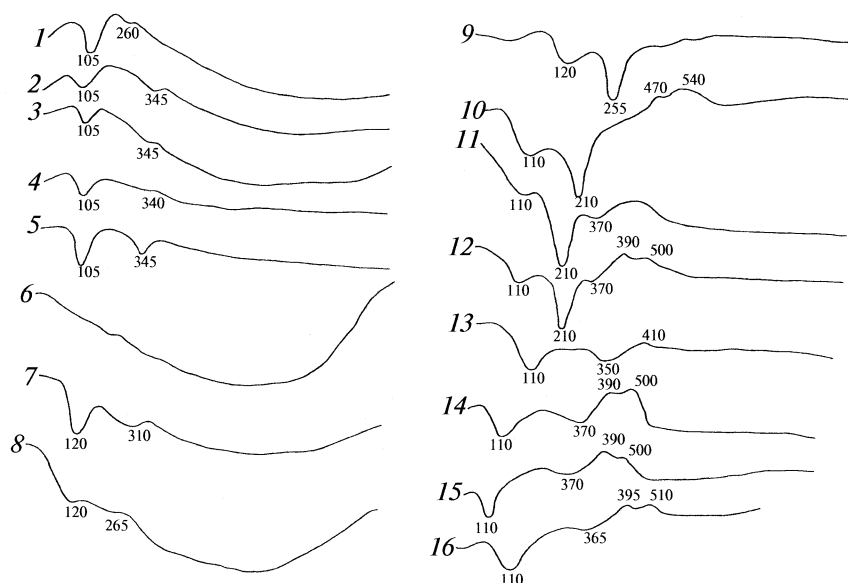


Рис. 3. Кривые ДТА силика- и алюмосиликагелей исходных и модифицированных полиэлектrolитами при концентрации 0.1%: 1 – исходный силикагель; 2, 3, 4 – силикагель, модифицированный ПАК, К-4, ПАА-1, соответственно; 5 – исходный АС-1; 6, 7, 8 – АС-1, модифицированный ПАК, ПАА-1, К-4 соответственно; 9 – исходный АС-3; 10, 11 – АС-3, модифицированный ПАА-1 и К-4 соответственно; 13 – исходный алюмогель; 14, 15, 16 – алюмогель, модифицированный ПАК, ПАА-1 и К-4 соответственно.

рофильно-гидрофобные свойства гелей. При малых покрытиях поверхности адсорбентов полиэлектrolитами происходит частичная гидрофобизация поверхности, благодаря образованию ориентированного монослоя при закреплении полярных групп полимерного электrolита на положительно заряженных участках поверхности. Соответственно уменьшается теплота смачивания поверхности. Такой характер зависимости $Q = f(\Gamma_{\infty})$ сохраняется во всем диапазоне покрытий силикагеля вследствие малых значений Γ_{∞} недостаточных для полислойной адсорбции.

Для положительно заряженных гелей также характерна частичная гидрофобизация поверхности и уменьшение теплоты смачивания при малых степенях покрытия поверхности полиэлектrolитами. Однако, значения Γ_{∞} полиэлектrolитов значительно превышают величины необходимые для формирования сплошного монослоя и, таким образом, создаются условия для полислойной адсорбции. В результате поверхность гелей постепенно приобретает гидрофильные свойства, а теплота смачивания увеличивается. Характер гидрофилизации поверхности зависит от состава и свойств полиэлектrolитов.

На основании анализа кривых дифференциального термического анализа исходных и модифицированных ПЭ гелей, можно заключить, что прочно связанные с поверхностью гелей ПЭ образуют поверхностные минералоорганические соединения кластерного типа, которые оказывают специфическое влияние на гидрофильно-гидрофоб-

ные свойства модифицированных гелей, а также на другие свойства поверхности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-04-48-677).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почв и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 287 с.
2. Горбунов Н.И., Орлов Д.С. // Почвоведение. 1977. № 7. С. 117.
3. Орлов Д.С., Пивоварова И.А., Горбунов Н.И. // Агрохимия. 1973. № 9. С. 11.
4. Федотов Г.Н., Добровольский Г.В., Путляев В.И. и др. // Почвоведение. 2006. № 7. С. 824.
5. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Пахомов Е.И. и др. // Докл. АН. 2006. Т. 409. № 2. С. 199.
6. Федотов Г.Н., Поздняков А.И., Жуков Д.В., Пахомов Е.И. // Почвоведение. 2004. № 6. С. 691.
7. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1113.
8. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л. // Почвоведение. 2002. № 10. С. 1181.
9. Добровольский В.В. // Там же. 2004. № 1. С. 32.
10. Милановский Е.Ю., Шейн Е.В., Степанов А.А. // Там же. 1993. № 6. С. 122.
11. Милановский Е.Ю. // Тр. II нац. конф. с международным участием "Проблемы истории, методологии и философии почвоведения". Пушкино, Московская обл., 2007. Т. 1. С. 148.

12. *Пинский Д.Л.* Ионообменные процессы в почвах. Пушино: ОНТИ, 1997. 166 с.
13. *Deng Y., Dixon J.B., White G.N.* // Soil Sci. Soc. Am. J. 2006. V. 70. № 27. P. 297.
14. *Masion A., Tchoubar D., Bottero J.Y. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2004. № 6. P. 691.
15. *Cheng H., de la Cruz M.O.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. (23) P. 12635.
16. *Paulo P.M.R., Laia C.A.T., Costa S.B.M.* // J. Phys. Chem. B. 2003. 107. (4). P. 1097.
17. *Carotenuto G., DeNicola S., Pepe G.P., Nicolais L.* // European Physical Journal B. 2001. V. 24. (4) 437.
18. *Алесковский Б.Б., Михеева А.И.* Получение, структура и свойства адсорбентов. Л.: Госхимиздат, 1959, 196 с.
19. *Киселев А.В.* Методы исследования структуры высокомолекулярных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 245 с.
20. *Буянова И.Е., Карнаухов А.П.* Определение удельной поверхности газохроматографическим методом тепловой адсорбции аргона. Новосибирск: Наука, 1965. 345 с.
21. *Брунауэр С.А.* Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 503 с.
22. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 2. 479 с.
23. *Липатов Ю.С.* Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка. 1967. 232 с.
24. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
25. *Киселев А.В., Эльтеков Ю.А., Новикова В.Н.* Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. М.: Наука, 1966. 318 с.
26. *Пинский Д.Л., Курочкина Г.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 10. С. 1853.
27. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.* // Почвоведение. 2003. № 2. С. 164.
28. *Думанский А.В.* Лиофильность дисперсных систем. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. С. 236.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:532.14

ИЗОТЕРМЫ ПЛОТНОСТИ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ГЕКСАН – МОДИФИКАТОР ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2010 г. О. Б. Рудаков*, Г. Г. Кривнева*, Л. В. Рудакова**

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

**Воронежская государственная медицинская академия

E-mail: robi@vmail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2008 г.

Изучены изотермы плотности бинарных подвижных фаз от объемной доли модификаторов для нормально-фазовой жидкостной хроматографии на примере систем гексан – модификатор (диоксан, диэтиловый эфир, этилацетат). Обсуждено влияние температуры на плотность и отклонения плотности бинарных подвижных фаз от аддитивности.

В нормально-фазовой жидкостной хроматографии, как тонкослойной, так и колоночной, получили распространение смешанные, чаще всего бинарные растворители, состоящие из неполярного разбавителя и более полярного модификатора, варьирование объемной доли и природы которого позволяет направленно изменять эффективность, селективность и другие свойства хроматографической системы. В работе [1] при рассмотрении экспертной системы, предназначенной для оценки и сопоставления качества хроматографических методик по обобщенным целевым функциям, обсуждены параметры бинарных подвижных фаз, влияющие на механическую работу хроматографа (плотность, вязкость, летучесть и т.д.). Если рассматривать плотность, как частную целевую функцию, то при оптимизации состава подвижной фазы (ПФ) следует учитывать, что более плотные ПФ требуют меньшей высоты напора над входом в насос, что важно для микроколоночной аналитической ВЭЖХ, осуществляемой на хроматографах со шприцевым насосом среднего давления. Отношение плотности к вязкости важно для препаративной ВЭЖХ: из-за перепада давления в трубопроводах возможен переход от ламинарного к турбулентному режиму потока, в результате чего в системе возрастет противодавление. Интерпретация многих значимых для хроматографии свойств ПФ, например, рефрактометрических, элюирующей способности и полярности невозможны, если неизвестны объемные изменения в системе, а расчет вязкости вообще предполагает предварительное определение плотности смесей.

Цель настоящей работы – проанализировать влияние объемной доли простых и сложных эфиров на плотность бинарных ПФ для нормально-фазовой жидкостной хроматографии, в которых в качестве разбавителя применяют гексан.

Проблема истинного состава ПФ и способа расчета объемной доли обсуждена в [1, 2]. Следует иметь в виду, что автоматическая дозировка компонентов ПФ в современных хроматографических системах осуществляется подачей в смеситель заданных объемов этих компонентов, за объемную долю модификатора принимают величину, найденную по формуле:

$$\varphi_{2, \text{адл}} = V_2 / (V_1 + V_2), \quad (1)$$

где V_1 и V_2 – смешиваемые объемы, т.е. по умолчанию исходят из того, что плотность есть объемно-аддитивная функция состава:

$$\rho_{12, \text{адл}} = \rho_2 \varphi_2 + \rho_1 (1 - \varphi_2). \quad (2)$$

Вместе с тем в большинстве бинарных неводных смесей наблюдаются относительные отклонения экспериментальных значений ρ_{12} от рассчитанных по (2) до 1%.

Даже небольшое изменение состава ПФ, как известно, может изменить параметры удерживания сорбатов, поэтому при воспроизведении условий хроматографии целесообразно точно соблюдать состав ПФ, т.е. учитывать неидеальность системы. Для изучения и сопоставления хроматографических свойств ПФ с различным составом корректней использовать не значение $\varphi_{2, \text{адл}}$, найденное по (1), а истинное значение φ_2 , рассчитанное по уравнению

$$\varphi_2 = m_2 \rho_{12} / \rho_2, \quad (3)$$

где ρ_{12} – плотность бинарной смеси, m_2 и ρ_2 – масса и плотность модификатора.

При нахождении экспериментальных зависимостей $\rho_{12} = f(\varphi_2)$ в настоящей работе применили параболические функции, описанные в [1, 2]:

$$\rho_{12} = \rho_1 + \beta \rho_1 \varphi_2 + (\rho_2 - \beta \rho_1 - \rho_1) \varphi_2^2, \quad (4)$$

где β – эмпирический коэффициент, ρ_1 и ρ_2 – плотности разбавителя и модификатора, φ_2 – объемная доля модификатора. Уравнение (4) удобно

Таблица 1. Экспериментальные значения ρ_{12} (кг/м³) для систем гексан – диоксан (I), гексан – этилацетат (II) и гексан – диэтиловый эфир (III) при разных температурах

φ_2	292 К	298 К	302.5 К	293 К	299 К	303 К	305 К	314.5 К	273 К
	I			II					III
0	0.6599	0.6547	0.6519	0.6585	0.6552	0.6516	0.6454	0.6432	0.6582
0.1	0.6964	0.6908	0.6865	0.6796	0.6752	0.6721	0.6653	0.6625	0.6626
0.2	0.7325	0.7265	0.7222	0.7024	0.6979	0.6943	0.6877	0.6843	0.6661
0.3	0.7689	0.7621	0.7591	0.7254	0.7200	0.7154	0.7110	0.7067	0.6720
0.4	0.8065	0.8004	0.7966	0.7489	0.7433	0.7381	0.7335	0.7310	0.6769
0.5	0.8444	0.8382	0.8340	0.7730	0.7676	0.7627	0.7569	0.7543	0.6825
0.8	0.9585	0.9520	0.9484	0.8467	0.8421	0.8355	0.8310	0.8263	0.7000
1	1.0337	1.0268	1.0237	0.9010	0.8940	0.8881	0.8849	0.8802	0.7149
β	0.549 ± 0.002	0.550 ± 0.002	0.551 ± 0.003	0.325 ± 0.002	0.318 ± 0.002	0.314 ± 0.002	0.320 ± 0.002	0.316 ± 0.003	0.060 ± 0.002

Обозначения: β – коэффициент уравнения (4).

для практических расчетов, оно содержит только один эмпирический коэффициент, ограничивает изотермы при $\varphi_2 = 0$ или 1 значениями ρ исходных растворителей и с достаточной точностью отражает их неаддитивность.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по влиянию объемной доли модификатора на плотность бинарной системы гексан–модификатор, полученные объемно-весовым методом с использованием микробюреток для измерения объемов, и значения эмпирических коэффициентов

β уравнения (4), найденные с помощью компьютерной оптимизации (степени аппроксимации R^2 достигали значений 0.9999). Для систем гексан – диоксан (этилацетат) данные зарегистрированы при разных температурах. Для системы гексан – диэтиловый эфир, из-за высокой летучести последнего, измерения при температуре выше 293 К не проводили. На рис. 1 приведены примеры найденных изотерм $\rho_{12} = f(\varphi_2)$. Как оказалось, коэффициенты β для смесей гексана с диоксаном и этилацетатом слабо зависят от температуры. Они

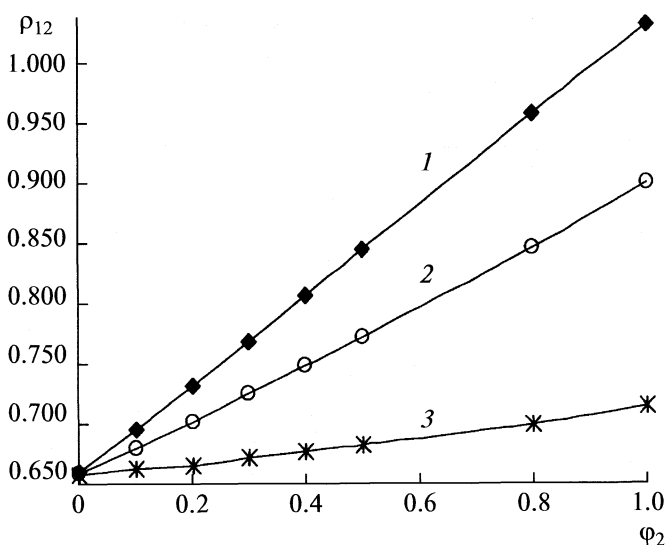


Рис. 1. Изотермы плотности $\rho_{12} - \varphi_2$ для систем гексан – модификатор: 1 – диоксан, 292 К; 2 – этилацетат, 293 К; 3 – диэтиловый эфир, 293 К.

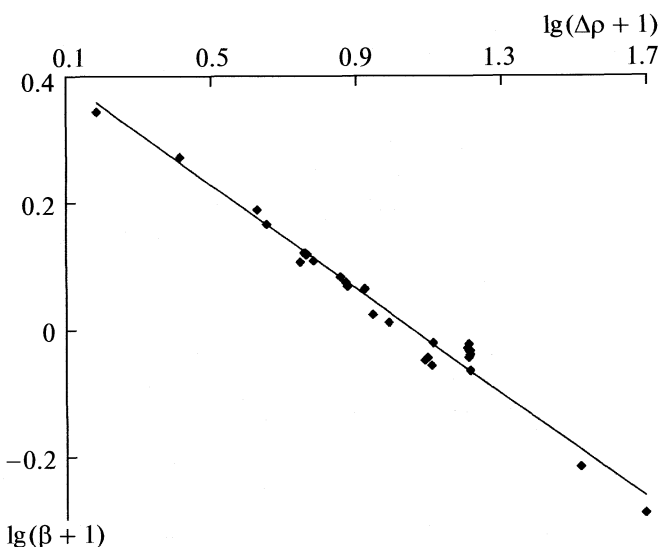


Рис. 2. Логарифмическая зависимость между коэффициентом β уравнения (4) и разностью плотностей разбавителя и модификатора $\Delta\rho$ ($n = 32$, $R = 0.9878$).

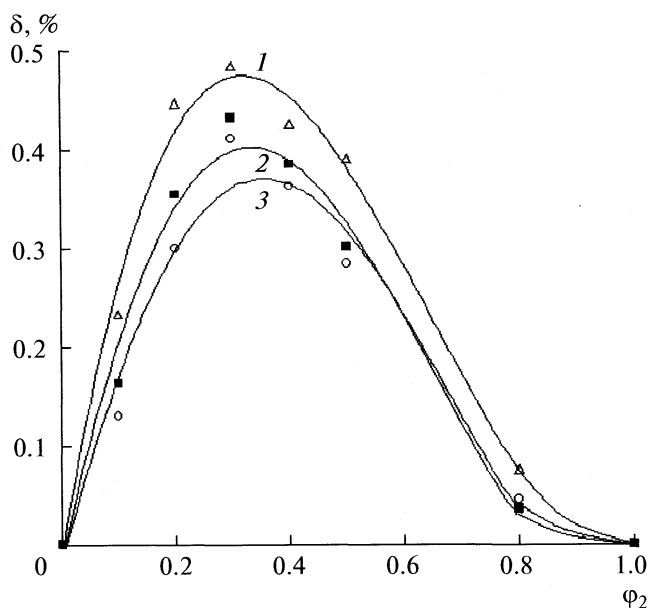


Рис. 3. Изотермы отклонения плотности (кг/м^3) от аддитивности $\delta - \varphi_2$ для системы гексан – диоксан при: 302.5 (1), 298 (2), 292 К (3).

близки к значениям β (на 14% выше), характерным для систем гептан – диоксан (этилацетат)[2].

В работе [2] выявлена нелинейная взаимосвязь между значениями β и разностью плотностей разбавителя и модификатора $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$. Полученные нами данные хорошо дополняют статистические расчеты [2]. Найденную зависимость можно линеаризовать. Нами получена линейная логарифмическая анаморфоза (рис. 2) с коэффициентом корреляции $R = 0.9878$ для общего числа точек $n = 32$:

$$\lg(\beta + 1) = 0.4353 - 0.4115 \lg(\Delta\rho + 1). \quad (5)$$

Уравнение (5) может быть использовано для прогноза величин β по разности плотностей исходных растворителей $\Delta\rho$, не прибегая к экспериментальному определению вида изотерм и итерационным расчетам при поиске коэффициента β .

Как и ожидалось, в нормальных ПФ диссоциация гомомежмолекулярных ассоциатов более полярного модификатора, не взаимодействующего с разбавителем приводит к расширению, т.е. к положительным отклонениям δ . Рассмотрим отклонения ρ_{12} от $\rho_{\text{адд}}$, найденные по уравнению (см. табл. 2):

$$\delta = (1 - \rho_{12}/\rho_{\text{адд}}) \times 100. \quad (6)$$

На рис. 3 в качестве примера приведены изотермы $\delta - \varphi_2$ для системы гексан – диоксан, они имеют тенденцию возрастать при увеличении температуры. Наиболее выражены отклонения от аддитивности в системе гексан – этилацетат, они доходят до 1.1% при $\varphi_2 = 0.4$.

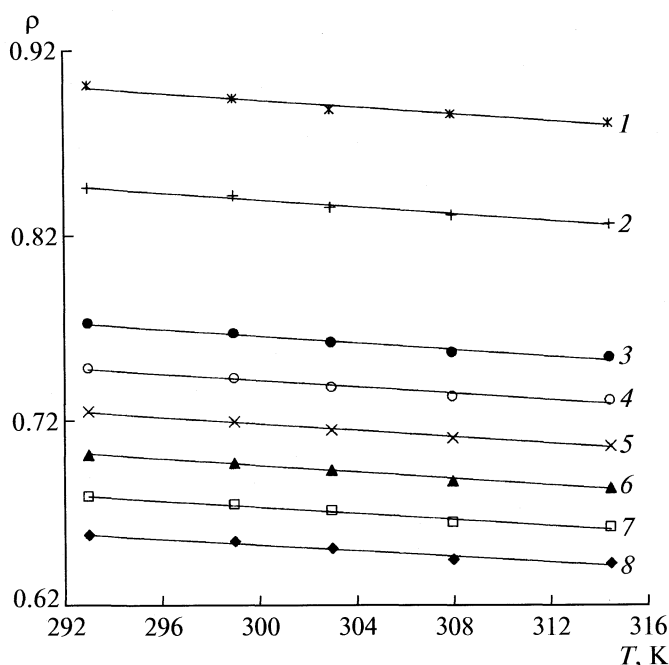


Рис. 4. Температурные зависимости плотности (кг/м^3) $\rho_i = a - bT_i$ для системы гексан – этилацетат при различных объемных долях этилацетата φ_2 : 1 (1), 0.8 (2), 0.5 (3), 0.4 (4), 0.3 (5), 0.2 (6), 0.1 (7), 0 (8).

Что касается температурной зависимости плотности – с увеличением температуры она практически линейно уменьшается (табл. 3, рис. 4):

$$\rho_i = a - bT_i. \quad (7)$$

Чистые растворители (гексан, диоксан и этилацетат) имеют индивидуальные значения коэффициентов a и b температурной зависимости (7), а для их смесей характерны промежуточные величины. В работе [3] приведены аналогичные нашим температурные зависимости для серии индивидуальных растворителей, в том числе для этилацетата.

Таким образом, рассмотренные в статье эмпирические зависимости плотности от объемной доли модификатора в бинарных растворителях и от температуры расширяют базу научных данных по физико-химическим свойствам подвижных фаз, применяемых в жидкостной хроматографии. Они позволяют учесть неаддитивность объемных

Таблица 2. Максимальные отклонения δ для бинарных систем гексан – модификатор

Модификатор	$\delta, \%$	φ_2
Диэтиловый эфир (293 К)	0.6	0.50
Этилацетат (314.5 К)	1.1	0.40
Диоксан (302.5 К)	0.5	0.35

Таблица 3. Эмпирические коэффициенты a и b уравнения (7)

φ_2	Гексан – диоксан		Гексан – этилацетат	
	a	b	a	b
1	1.32	0.0010	1.18	0.0010
0.8	1.25	0.0010	1.14	0.0010
0.5	1.14	0.0010	1.04	0.0009
0.4	1.06	0.0009	1.00	0.0009
0.3	1.04	0.0009	0.99	0.0009
0.2	1.11	0.0009	0.96	0.0009
0.1	0.94	0.0008	0.93	0.0008
0	0.88	0.0008	0.88	0.0008

свойств и температурные эффекты при оптимизации качественного и количественного состава, при сопоставлении и интерпретации хроматографических свойств подвижных фаз. Полученные результаты представляют интерес также для физической химии неводных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков О.Б., Востров И.А., Филиппов А.А. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
2. Рудаков О.Б., Соколов М.И., Рудакова Л.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1165.
3. Краски, покрытия и растворители / Под ред. Д. Стойве и В. Фрейтага. СПб.: Профессия, 2007. 528 с.

УДК 541.123.22

МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОНА ВОДОРОДА В РАЗЛИЧНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ 298.15 К

© 2010 г. Е. М. Кузнецова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет

Поступила в редакцию 19.06.2008 г.

Предложен метод модельного расчета $\lambda_{\text{H}^+}^{\infty}$ в различных растворителях. Его эффективность оценена вычислением анализируемых величин в 14 растворителях, различающихся между собой как по химической структуре, так и по физическим параметрам. Отмечено, что в большинстве случаев наблюдается хорошее согласие между рассчитанными величинами и опытными значениями, известными из литературы.

Расчет предельных значений эквивалентной электропроводности иона водорода ($\lambda_{\text{H}^+}^{\infty}$, Ом⁻¹ см² г-экв⁻¹) проводился по формулам, предложенным автором ранее [1, 2]

$$\lambda_{\text{H}^+}^{\infty} = \frac{96.617x}{r_{\text{D}}\eta_{1,1}(0.5y\beta + r_{\text{p}})}, \quad (1)$$

$$\lambda_{\text{H}^+}^{\infty} = \frac{96.617x}{r_{\text{p}}\eta_{1,1}(0.5y\beta + r_{\text{p}})}, \quad (2)$$

$$\text{где } \beta = 1 + \frac{4r_{\text{p}}^2\sqrt{2}}{(r_{\text{p}} + r_2)^2(1 + m_2/m_{\text{p}})^{1/2}},$$

x – расстояние между двумя статистически равновесными положениями молекул растворителя, Å; r_{D} , r_{p} и r_2 – эффективные значения радиуса “дырки”, молекулы растворителя и иона, Å соответственно, y – радиус мигрирующего комплекса, Å; m_2 и m_{p} – массы иона и растворителя, $\eta_{1,1}$ – вязкость растворителя, 10⁻³ Па с (сП).

Величина x рассчитывалась по формуле:

$$x = (V_{\text{ж}}/N_{\text{A}})^{1/3}, \quad (3)$$

где $V_{\text{ж}}$ – мольный объем растворителя в жидком состоянии при исследуемой температуре, N_{A} – число Авогадро.

Величина r_{D} (Å) оценивалась посредством равенства:

$$r_{\text{D}} = 0.6410(T/\sigma)^{1/2}, \quad (4)$$

где σ – величина поверхностного натяжения, эрг/см², T – температура.

Значения r_{p} определялись по формуле:

$$4\left(\frac{4}{3}\pi r_{\text{p}}^3\right)N_{\text{A}} = \frac{V_{\text{кр}}}{3}, \quad (5)$$

где $V_{\text{кр}}$ – мольный объем растворителя в критическом состоянии.

Численные характеристики r_{p} , r_{D} , x , $\eta_{1,1}$ для большинства растворителей, используемых в настоящей работе, соответствовали значениям, приведенным в публикации [1]. К вновь рассмотренным растворителям следует отнести пропионитрил и изопропанол, характеристики этих растворителей приведены в табл. 1.

Выбор величины r_2

В литературе отсутствуют сведения о величине радиуса иона H^+ в конденсированной среде. Ее выбор был несколько произволен: он определялся согласованностью расчета с экспериментом в отношении предельных значений эквивалентной

Таблица 1. Значения $v_{\text{кр}}$, r_{p} , σ , r_{D} , $\eta_{1,1}$, x для пропионитрила и изопропанола, используемые в расчетах настоящей работы

Растворитель	$v_{\text{кр}}$, см ³ [3]	r_{p} , Å	σ , эрг/см ² [4]	r_{D} , Å	$\eta_{1,1}$, сП [4]	x , Å
Пропионитрил	230	1.9660	26.72	2.1412	0.4107	4.9012
Изопропанол	220.4	1.9382	21.24	2.40159	2.13	5.0368

Примечание. Значения σ и $\eta_{1,1}$ интерполированы.

Таблица 2. Результаты вычислений r_{st} и $r_{st} - r_p$

Растворитель	$\lambda_{H^+}^\infty$, Ом ⁻¹ см ² г-экв ⁻¹	$\eta_{1,1}$, сП	r_{st} , Å	r_p , Å	$r_{st} - r_p$, Å
I группа растворителей					
Ацетон	89.5 [5]	0.312 [6]	2.9369	1.9102	1.0267
Формамид	10.8 [7]	3.302 [5, с. 12]	2.2997	1.6701	0.6296
N,N-Диметилформамид	35.0 [5]	0.803 [8]	2.9180	2.0610	0.8570
Диметилсульфоксид	15.6 [5]	1.998 [5, с. 12]	2.6912	1.9252	0.7060
Ацетонитрил	99 [5]	0.347 [8]	2.3873	1.7879	0.5994
Пропионитрил	75.4 [9]	0.4107 [4]	2.6483	1.9660	0.6823
Нитрометан	65.0 [5]	0.612 [5, с. 12]	2.0616	1.7879	0.2737
Нитробензол	21.5 [5]	1.838 [5, с. 12]	2.0753	2.3221	<0
II группа растворителей					
Вода	349.8 [10, с. 88]	0.8902 [10]	0.2634	1.2276	<0
Метанол	146.1 [5]	0.5445 [5, с. 12]	1.0309	1.5738	<0
Этанол	62.8 [5]	1.089 [11]	1.1992	1.7670	<0
Пропанол	45.7 [5]	1.968 [5, с. 12]	0.9118	1.9317	<0
Изопропанол	36.52 [9]	2.13 [4]	1.0543	1.9362	<0
Бутанол	35.67 [9]	2.61 [5, с. 12]	0.8809	2.0856	<0

электропроводности иона водорода. Следовательно, эту величину следует рассматривать как эффективную характеристику.

Ион водорода по своим физико-химическим свойствам наиболее близок к иону лития, хотя электронное строение у них разное. Теплота гидратации у иона водорода в 2.087 раз больше, чем у иона лития. Примерно такое же соотношение характерно для потенциалов ионизации атомов. Вследствие этого можно было предположить, что искомая величина должна быть примерно в два раза меньше соответствующей характеристики лития.

Рассмотрены два варианта значений: 0.335 и 0.47 Å. Вначале казалось, что первая величина более реалистична. Однако вычисления показали, что использование второго значения приводит к лучшему согласию расчета с экспериментом. Во всех вычислениях, представленных в настоящей работе, использовалось значение $r_2 = 0.47$ Å.

Распределение растворителей по группам

Все растворители распределены на две группы в соответствии с величиной их дипольного момента. В первую группу вошли растворители с дипольным моментом $\mu \geq 2.83$ D: ацетон, диметилсульфоксид, формамид, N,N-диметилформамид, ацетонитрил, пропионитрил, нитробензол и нитрометан. Вторую группу составили растворители с $\mu \leq 1.84$ D: вода, метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол.

Расчеты показали, что такая классификация имеет более глубокий смысл, так как связана с различным составом мигрирующего комплекса: в первой группе он сольватирован, во второй — нет. Для подтверждения этой гипотезы по уравнению Нернста—Стокса рассчитаны так называемые радиусы Стокса:

$$r_{st} = \frac{e_0 F}{6\pi\eta_{1,1}\lambda_i^\infty}, \quad (6)$$

где e_0 — заряд электрона, F — число Фарадея.

Известно, что это уравнение не является однозначной характеристикой связи $\lambda_i^\infty - r_i$, но в данном случае позволяет прийти к интересным выводам.

В табл. 2 представлены результаты вычислений r_{st} , а также разности $r_{st} - r_p$. Согласно этим характеристикам состав мигрирующего иона в растворителях I группы явно отличается от растворителей II группы. Кажущееся исключение составляет нитробензол. Однако, как будет показано далее, оно легко устранимо.

Расчет $\lambda_{H^+}^\infty$ в растворителях I группы

а) Радиус сольвата. Во всех растворителях, кроме нитрометана и нитробензола, радиус сольвата у принят равным: $y = r_2 + r_p$. В случае сильно поляризующей нитрогруппы маленький ион водорода может “втягиваться” внутрь структуры растворителя, поэтому радиус мигрирующего ком-

Таблица 3. Сравнение результатов расчета $\lambda_{H^+}^{\infty}$, Ом⁻¹ см² г-экв⁻¹, с опытными величинами для растворителей I группы ($\mu \geq 2.83$ D)

Растворитель	Формула	Радиус сольвата	Расчет	Опыт
Ацетон	(1)	$r_2 + r_p$	89.59	89.5
Формамид	(2)	$r_2 + r_p$	11.10	10.80
N,N-диметилформамид	(2)	$r_2 + r_p$	36.6	35.0
Диметилсульфоксид	(2)	$r_2 + r_p$	16.5	15.6
Ацетонитрил	(2)	$r_2 + r_p$	100.7	99
Пропионитрил	(2)	$r_2 + r_p$	76.8	75.4
Нитрометан	(1)	r_p	65.9	65.0
Нитробензол	(1)	r_p	21.5	21.5

плекса в этом случае определялся величиной радиуса растворителя: $y = r_p$.

б) Выбор формулы для расчета. Выбор формулы зависел от соотношения величин y и r_D . Предельное значение эквивалентной электропроводности иона водорода в ацетоне ($y \sim r_D$), в нитрометане и нитробензоле (в силу специфики миграции) рассчитывалось по формуле (1). Для оценки $\lambda_{H^+}^{\infty}$ в остальных растворителях ($y > r_D$), использовалась формула (2).

Результаты вычислений представлены в табл. 3, где они сравниваются с опытными характеристиками, взятыми из литературы.

Расчет $\lambda_{H^+}^{\infty}$ в растворителях II группы

Основу всех вычислений составило уравнение (1), хотя в ряде случаев были внесены некоторые уточнения.

Расчет $\lambda_{H^+}^{\infty}$ в воде. Как и прежде [1], при вычислениях характеристики β в слагаемом $(r_2 + r_p)^2$ использовалось значение $r_p = 1.5026 \text{ \AA}$ (учет асимметрии диполя воды), а в множителе r_p^2 : $1.2276^2 \text{ \AA}^2$.

При эстафетном механизме миграции ион не вытесняет молекулу растворителя, а присоединяется к ней. Вследствие этого, в знаменателе формулы (1) отсутствует слагаемое r_p и она приобретает вид:

$$\lambda_{H^+}^{\infty} = \frac{96.617x}{r_D \eta_{1,1} \times 0.5 \times 0.47\beta}, \quad (7)$$

$$\text{где } \beta = 1 + \frac{4 \times 1.2276^2 \sqrt{2}}{(1.5026 + 0.47)^2 (1 + m_2/m_p)^{1/2}}.$$

В разных источниках приводятся несколько различные значения вязкости воды: 0.8902 и 0.8937 сп. В табл. 4 приведены результаты вычислений для этих двух значений вязкости, где они сравни-

ваются с опытной величиной, известной из литературы.

2. Расчет $\lambda_{H^+}^{\infty}$ в спиртах. Расчет ведется по формуле (1), но перед слагаемым r_p вносится поправочный множитель ψ , появление которого обусловлено следующими причинами. Ввиду малого размера иона водорода он может не вытеснить молекулу растворителя “в лоб”, а обойти и сдвинуть ее под определенным углом. Из теории соударений известно, что при столкновении двух частиц доля передаваемой энергии от одной частицы к другой зависит от соотношения прицельного параметра и диаметра столкновения. Если принять это соотношение равным 0.6, то доля передаваемой энергии равна $1 - 0.6^2 = 0.64$. В табл. 4 приведены результаты расчета $\lambda_{H^+}^{\infty}$ в метиловом, пропиловом, изопропиловом, бутиловом спиртах, где они сравниваются с экспериментальными значениями. Единственным растворителем, который не вписывается в эту схему, является этанол. Рассчитанные величины согласуются с экспериментом, если принять $\psi = 1$, что соответству-

Таблица 4. Сравнение результатов расчета $\lambda_{H^+}^{\infty}$, Ом⁻¹ см² г-экв⁻¹, с опытными величинами для растворителей II группы

Растворитель	ψ	Расчет	Опыт
Вода	—	351.2 ($\eta_{1,1} = 0.8902$) 349.8 ($\eta_{1,1} = 0.8937$)	349.8
Метанол	0.64 0.70	152.17 145.36	146.1
Этанол	1	60.2	62.8
Пропанол	0.64	45.0	45.7
Изопропанол	0.64	40.84	36.52
Бутанол	0.64	35.91	35.67

ет столкновению “в лоб” и использованию исходной формулы (1).

Подводя итог в целом, можно утверждать, что предлагаемый метод модельного описания $\lambda_{H^+}^{\infty}$ в различных растворителях приводит к результатам, вполне удовлетворительно согласующимися с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Е.М., Кирсанов Р.С. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1776.
2. Кузнецова Е.М. // Там же. 2004. Т. 78. № 5. С. 870.
3. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. С. 614.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 55, 199.
5. Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. С. 219.
6. Spiro M. Phys. Chem. of Organic Solv. Syst. Plenum Press, 1973.
7. Notley J.M., Spiro M. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 5. P. 1502.
8. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия. 1989.
9. Krumgalz B.S. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. P. 571.
10. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1981. С. 74.
11. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. С. 19.

ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: СОПОСТАВЛЕНИЕ ГАБАРИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТОДОВ С КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

© 2010 г. Ю. Г. Чирков, М. Р. Тарасевич, В. М. Андоралов

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

Поступила в редакцию 16.01.2009 г.

Синтезированы и исследованы каталитические системы на основе палладия с добавками платины. Определены их фазовый состав и электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода. Проведен расчет оптимальной толщины активного слоя газодиффузионного электрода для каждого из катализаторов с использованием перколяционной теории. Сопоставлены габаритные характеристики катодов, полученные путем теоретического расчета, для исследуемых катализаторов.

Топливные элементы с полимерным электролитом (обычно это Nafion®) как источники электроэнергии обладают рядом достоинств: имеют высокую удельную мощность и значительный срок службы, работают в широком интервале температур (от -20 до 90°C), компактны, экологичны, бесшумны. Эти энергетические установки можно использовать на транспорте, в стационарных условиях, в компьютерах, в разнообразных датчиках. Одно из препятствий для расширенной коммерциализации таких топливных элементов заключается в использовании в них в качестве электрокатализатора платины.

Решение этой проблемы – поиск замены платины – идет по двум направлениям. Во-первых, делаются многочисленные попытки создания катализаторов, не содержащих платины. Основными системами здесь являются халькогениды с переходными металлами, макроциклические комплексы с переходными металлами [1] и бинарные катализаторы (сплавы типа RuX , PdX и т.д., где $\text{X} = \text{Co}$, Ni , Fe и т.д.) [2–5]. К сожалению, достигнуть прорыва в этой области пока не удалось. В целом заменители уступают платине и по активности, и по стабильности. Во-вторых, исследуются каталитические возможности различных сплавов платины с переходными металлами, например, сплавов типа $\text{Pt}_x\text{Co}_{1-x}/\text{C}$. Этот подход к решению проблемы платины был представлен в работах [6, 7]. Такие наноразмерные каталитические системы, требующие меньших расходов платины, по своим каталитическим характеристикам приближаются к показателям ставших уже традиционными катализаторов – платина, нанесенная на высокодисперсный углеродный материал Pt/C [8].

В настоящей работе рассматривается возможность промежуточного решения: введение в систему PdX микроколичеств платины.

Параметры топливных элементов с полимерным электролитом определяются в основном характеристиками катода, где имеет место процесс восстановления кислорода в кислой среде. Скорость этого процесса много ниже по сравнению с водородной реакцией. Если на водородном платиновом аноде перенапряжение мало, <25 мВ, то на катоде эта величина для плотностей токов ~ 1 А/см² может превышать 500 мВ. Поэтому главные усилия сосредоточены на поиске заменителей платины именно для катода.

В данном исследовании будет показано, как с помощью компьютерного моделирования структуры и процессов, протекающих в катодах топливных элементов с полимерным электролитом, на основе результатов исследований в модельных условиях, можно проводить сравнение габаритных характеристик катодов с платиной и ее заменителями. При этом в качестве заменителей платины в работе рассматриваются системы на основе палладия, без и с микроколичествами платины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов PdCo и PdCoPt на основе Е-ТЕК (20 мас. Pd) осуществляли по следующей методике. В деионизованной воде (400 мл) растворяли расчетное количество (на 200 мг катализатора) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и при перемешивании добавляли спиртовой раствор гексахлороплатиновой кислоты. Далее при постоянном перемешивании вводили определенную массу коммерческого катализатора Е-ТЕК (20% Pd). Производили обработку ультразвуком 10 мин, после чего перемешивали на магнитной мешалке 30 мин.

Таблица 1. Состав синтезированных катализаторов (мас. %)

Катализатор	Pd	Co	Pt
PdCo	20	6	0
PdCoPt (2%)	20	3	2
PdCoPt (5%)	20	3	5

Таблица 2. Параметры, полученные при исследовании катализаторов в модельных условиях

Катализатор	$E_{\text{ст}}$, В	E^* , В	$j^* \times 10^2$, А/см ³	$I_E \times 10^3$, А/см ²
Е-ТЕК (20%Pt)	0.98	0.825	5.98	0.449 (0.9)
PdCo/C	0.88	0.774	21.1	0.609 (0.825)
PdCoPt (2%)	0.95	0.806	5.97	0.142 (0.9)
PdCoPt (5%)	0.96	0.822	7.91	0.322 (0.9)

Примечание. Значение в скобках – E ; $b_1 = 60$ мВ, $b_2 = 120$ мВ.

Далее доводили рН суспензии до 10 добавлением 0.01 М раствора NaOH. Затем при постоянном перемешивании добавляли 20 мл 1.5% раствора боргидрида натрия. Перемешивали 20 мин и оставляли на 12 ч. После этого с использованием центрифугирования проводили отмывание осадка до рН $\approx 7(\pm 0.1)$. Полученный осадок сушили под вакуумом при температуре 80°C. Далее последовательно производили прогрев в смеси аргона и водорода 1 ч при 100°C, 1 ч при 500°C и в чистом аргоне 30 мин при температуре 900°C. Образец охлаждали до температуры $\sim 20^\circ\text{C}$ в токе аргона. Синтез катализатора PdCo проводили по такой же методике, исключая добавление платины. Состав синтезированных катализаторов представлен в табл. 1.

Фазовый состав представленных систем определен методом рентгено-фазового анализа. Измерения проводили на дифрактометре JDX-15PA JEOL. Дифрактограммы регистрировали в интервале 2θ от 15 до 100 град. Для кубической решетки Pd параметр $a = 3.8902$ Å. В составе PdCo-катализатора наблюдается существование двух фаз. Первая фаза это нестехиометрический сплав палладия с кобальтом ($a = 3.8318$ Å), состав второй фазы приближается к стехиометрическому соединению Pd₂Co ($a = 3.8072$ Å). Содержание кобальта в первой фазе $\sim 17\%$, во второй фазе $\sim 24\%$. При большем содержании Co наблюдается дальнейшее снижение параметра a до 3.760 Å, что соответствует образованию фазы PdCo 1:1. Средний размер частиц металлической фазы составляет 18 нм. В составе PdCoPt также наблюдаются две фазы. Первая фаза имеет параметр $a = 3.894(7)$ Å. Данная фаза может являться твердым раствором состава PdPt ($a = 3.896$ Å), либо твердым раство-

ром кобальта и платины, в котором содержание кобальта 11%. Вторая фаза имеет параметр $a = 3.833(3)$ Å, что соответствует соединению Pd₂Co.

Электрокаталитическую активность катализаторов в реакции восстановления кислорода исследовали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ), который позволяет определять основные электрокинетические характеристики каталитических систем в контролируемых гидродинамических условиях. Одним из преимуществ вращающегося дискового электрода является равнодоступность его поверхности. В работе использовали дисковый электрод из пиррографита ($S = 0.2$ см²). Катализатор наносили на электрод в виде предельно тонкого слоя из “каталитических чернил”, которые готовили путем смешивания 2 мг исследуемого катализатора с 500 мкл этилового спирта и 0.5 мкл раствора нафiona в смеси низкомолекулярных спиртов. Смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 20–30 мин. Аликвоту “каталитических чернил” (20 мкг катализатора) наносили на электрод и сушили на воздухе перед помещением в электрохимическую ячейку. Толщина активного слоя на дисковом электроде при использовании вышеописанного метода нанесения составляет $\sim 3\text{--}3.5$ мкм.

Поляризационные кривые реакции электровосстановления кислорода измеряли при различных скоростях вращения электрода (640–2100 об./мин), для учета концентрационной поляризации. Пример экстраполяции по теории Левича для дискового электрода представлен на рис. 1. Для электрохимических измерений использовали цифровой потенциостат серии ИРС, изготовленный в ИФХЭ РАН. Измерения проводили в термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке с ртутно-сульфатным электродом сравнения. Все измерения проводили в растворе 0.5М Н₂SO₄, насыщенном кислородом при 60°C. Потенциалы приведены по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены поляризационные кривые с поправкой на концентрационную поляризацию (экстраполяцию по Левичу) в тафелевских координатах. Электрохимические характеристики исследованных катализаторов представлены в табл. 2. Каждый из катализаторов, и коммерческий платиновый катализатор в том числе, обладает характерными электрохимическими свойствами, которые можно определить экспериментально. К ним относятся значения стационарного потенциала ($E_{\text{ст}}$) и потенциала точки излома на тафелевской кривой (E^*), так как обычно тафелевские кривые процесса восстановления кислорода на платине и ее заместителях

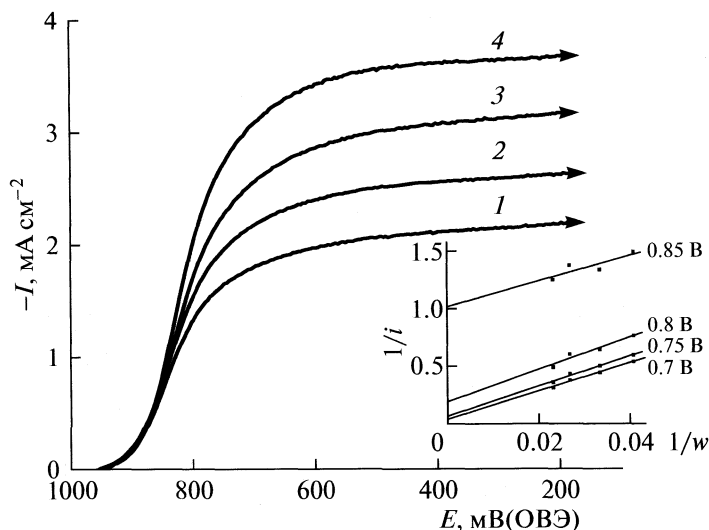


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления кислорода, снятые при разных скоростях вращения (ω): 590 (1), 880 (2), 1360 (3), 1820 об./мин (4). Вставка — экстраполяция на бесконечную скорость вращения по Левичу.

имеют два наклона b_1 и b_2 (≈ 60 и ≈ 120 мВ) соответственно [9, 10].

Существенное значение имеет также число участвующих в электрохимическом процессе электронов n . Для платины $n = 4$; в других системах значение n близко к 4, что показано анализом предельных токов восстановления кислорода. Еще одним важным параметром является величина характерной объемной плотности тока j^* (А/см³). Поясним смысл этого параметра.

В модельных условиях при экстремально тонком каталитическом слое (толщина слоя δ близка к 3.5 мкм) омические и внутридиффузионные ограничения можно считать пренебрежимо малыми. Поэтому зависящая от величины потенциала E плотность тока, генерируемого в единице объема такого каталитического слоя (j_E , А/см³) не зависит от толщины. Плотность тока I_E (А/см²), генерируемого в каталитическом слое в области высоких потенциалов, оказывается пропорциональной толщине слоя. А именно, имеет место равенство

$$I_E = j_E \delta, \quad (1)$$

т.е. в области высоких потенциалов (первый наклон поляризационной кривой процесса восстановления кислорода на платине или ее заменителей):

$$j_E = j^* \exp \frac{2\alpha n F (E_{\text{ст}} - E)}{RT}, \quad (2)$$

где j^* — отнесенная к стационарному потенциалу характерная объемная плотность тока, α — коэффициент переноса, который должен удовлетворять условию $0 \leq \alpha \leq 1$ (в данном случае $\alpha \approx 0.55$), n — число электронов в замедленной стадии (при восстановлении кислорода лимитирующей стадии-

ей является перенос первого электрона $n = 1$), F — число Фарадея, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Окончательно имеем формулу, позволяющую вести расчет фигурирующей в табл. 2 величины j^* :

$$j^* = \frac{I_E}{\delta} \exp \frac{-2\alpha n F (E_{\text{ст}} - E)}{RT}. \quad (3)$$

Параметр j^* можно определить и иначе, через ток обмена катализатора i_0 (А/см²), рассчитанно-

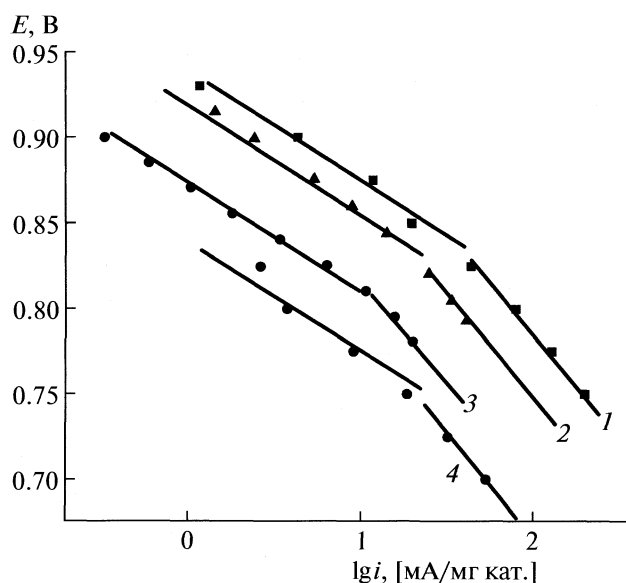


Рис. 2. Тафелевские зависимости для катализаторов: 1 — E-TEK (20% Pt), 2 — PdCoPt(5%), 3 — PdCoPt(2%), 4 — PdCo; 60°C, 0.5M H₂SO₄, O₂.

го относительно стационарного потенциала. Очевидно, что

$$j^* = i_0 S, \quad (4)$$

где S ($\text{см}^2/\text{см}^3 = \text{см}^{-1}$) — удельная поверхность катализатора, отнесенная к единице объема активного слоя.

Совокупность пяти параметров ($E_{\text{ст}}$, E^* , b_1 , b_2 , j^*) достаточно полно характеризует каждый из четырех представленных в табл. 2 катализаторов. И, казалось бы, сопоставление этих данных позволяет дать ответ на такие вопросы:

— насколько каждая из синтезированных систем уступает платине по способности восстанавливать кислород до воды, т.е., насколько величина габаритного тока в пористом катоде с нафием и данной системой меньше тока, генерируемого при использовании платины;

— какая среди синтезированных систем наиболее эффективно заменяет моноплатиновый катализатор.

К сожалению, данные, приведенные в табл. 2, позволяют провести только качественную оценку.

Так, желательно, чтобы у наилучшей из синтезированных систем стационарный потенциал, как и у платины, был бы близок к 1.0 В. При этом область высоких потенциалов, где наклон тафелевской кривой близок к 60 мВ, должна быть как можно более протяженной. Для платины разность $E_{\text{ст}} - E^*$ составляет ~150–200 мВ. И, конечно, большой должна быть величина характерной объемной плотности тока j^* .

Однако сопоставление данных в табл. 2 показывает, что у некоторых из синтезированных катализаторов величина j^* может превосходить значение этого же параметра для платины (как показывает табл. 2, у E-ТЕК(20%Pt) величина $j^* = 5.98 \times 10^{-2} \text{ А/см}^3$, у PdCo/C — $j^* = 2.11 \times 10^{-1} \text{ А/см}^3$) и, тем не менее, габаритные токи и удельные мощности, как правило, выше у катодов с платиной.

При сравнении пары заменителей платины, назовем их условно, заменитель № 1 и заменитель № 2, первый может превосходить второй величиной стационарного потенциала $E_{\text{ст}}$, но при этом иметь более низкое значение для характерной объемной плотности тока или характеризуется очень коротким интервалом значений высоких потенциалов (разность $E_{\text{ст}} - E^*$ мала).

Поэтому удовлетворительное сравнение возможностей каталитических систем, претендующих на роль заменителей платины, можно вести только в том случае, если проводить сопоставление не только параметров, полученных в модельных условиях, а и габаритных характеристик активных слоев катодов с нафием в качестве электролита и теми заменителями платины, характеристики которых необходимо сопоставить.

Однако для количественного сопоставления габаритных характеристик катодов с заменителями платины и оценки лучшего варианта, необходима информация о структуре активного слоя катода. При этом следует придерживаться одинаковой структуры всех катодов, которую условно можно назвать “стандартной”. Кроме того, необходимо решить вопрос о толщинах активных слоев сравниваемых катодов.

Методика компьютерного моделирования структуры и характеристик катодов с полимерным электролитом подробно описана в работе [11]. Сформулировано понятие оптимальной структуры активного слоя, обеспечивающей получение при данном фиксированном потенциале максимального габаритного тока. Такую оптимальную структуру можно принять в качестве “стандартной” структуры.

Кроме того, в работе [12] показано существование оптимальной толщины активного слоя Δ^* , которая обеспечивает максимальное значение тока, генерируемого в катоде. Это понятие оптимальной толщины также можно использовать при оценке и сравнении габаритных характеристик катодов с различными каталитическими системами.

Для расчета габаритных характеристик катода с нафием необходимы знания четырех параметров [11]: растворимости (при заданном внешнем давлении p^*) кислорода в нафие c_0 (при $p^* = 101 \text{ кПа}$ величина $c_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ г-моль/см}^3$ [13]), эффективных коэффициентов диффузии кислорода D^* и электропроводности протонов k^* в активном слое и его характерной объемной плотности тока i^* . Последняя величина меньше определяемого в “модельных” экспериментах параметра j^* , так как в активном слое катализатор смешан (разбавлен) полимерным электролитом, нафием. Реально в катодах с нафием лишь часть катализатора участвует в электрохимическом процессе. Но дальше (в первом приближении) будем полагать, что в активном слое имеет место полное использование катализатора. Тогда с учетом эффекта “разбавления”

$$i^* = g_s j^*, \quad (5)$$

где g_s — объемная концентрация катализатора в активном слое.

Совокупность параметров $E_{\text{ст}}$, E^* , b_1 , b_2 , n , j^* , c_0 , D^* , k^* , g_s , фигурирующих в системе диффузионного и омического уравнений (их вывод, позволяющий вести расчет габаритных характеристик катодов с катализаторами, характеризуемыми несколькими тафелевскими наклонами приведен в [14]), дает возможность рассчитать габаритные характеристики катода с нафием и платиной или с любым из ее заменителей и сопоставить их.

Оптимальная структура активного слоя катода с нафием, как это было показано в работе [12], реализуется, если объемная концентрация нафием в активном слое $g_s = 0.525$. Обращение к оптимальной структуре активного слоя катода означает и определенность для рассчитанных в [11] величин эффективных параметров массо- и электропереноса, а именно: при $g_s = 0.525$ эффективный коэффициент диффузии кислорода $D^* = 5.49 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ и эффективная удельная проводимость оптимально увлажненного нафием $k^* = 8.37 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Для достижения оптимальности структуры активного слоя катода необходимо, чтобы отношение массы нафием к массе носителя m^* удовлетворяло определенному условию. Можно показать, что если конкретно рассматривать в качестве носителя сажу и платину в качестве катализатора, то в этом случае $m^* = 0.77$. Это значит, что в активном слое катода весовое отношение нафием к содержащей платину саже должно составлять примерно 80%. Аналогичного рода оценки необходимо сделать и для катодов с заменителями платины.

Последний параметр, который необходим для сопоставления характеристик активных слоев катодов с нафием платиной и ее заменителями, это Δ^* — оптимальная толщина активного слоя катода. Ее величина зависит от значения потенциала катода и может быть определена с помощью варьирования толщины активного слоя. Оптимальный уровень этой величины соответствует достижению габаритного тока катода максимального значения ($I = I^*$). Соответственно, здесь на-

Таблица 3. Габаритные характеристики катодов для различных катализаторов при $E = 0.6 \text{ В}$ и оптимальной толщине активного слоя

Катализатор	Δ^* , мкм	I , А/см ²	P , Вт/см ²
Е-ТЕК (Pt 20%)	15	0.55	0.33
PdCo/C	34	0.25	0.15
PdCoPt (2%)	22.6	0.37	0.22
PdCoPt (5%)	19.7	0.43	0.26

блюдается и максимальная удельная мощность (Вт/см²) катода $W^* = I^*E$.

Все вышесказанное теперь можно проиллюстрировать конкретным примером по сопоставлению коммерческого катализатора Е-ТЕК (Pt 20%) и трех синтезированных систем, основным компонентом которых является палладий — PdCo/C, PdCoPt(2%), PdCoPt(5%).

Для сопоставления катодов на основе представленных катализаторов необходимо рассчитать оптимальные толщины активных слоев Δ^* , которые позволяют получить максимально возможные характеристики (P , Вт/см²) при фиксированном значении потенциала 0.6 В. Для расчета Δ^* использована теория, подробно изложенная в работе [11]. Оптимальные толщины активных слоев, для различных систем, представлены в табл. 3.

Конечный результат расчета габаритной мощности катодов для различных каталитических систем представлен на рис. 3.

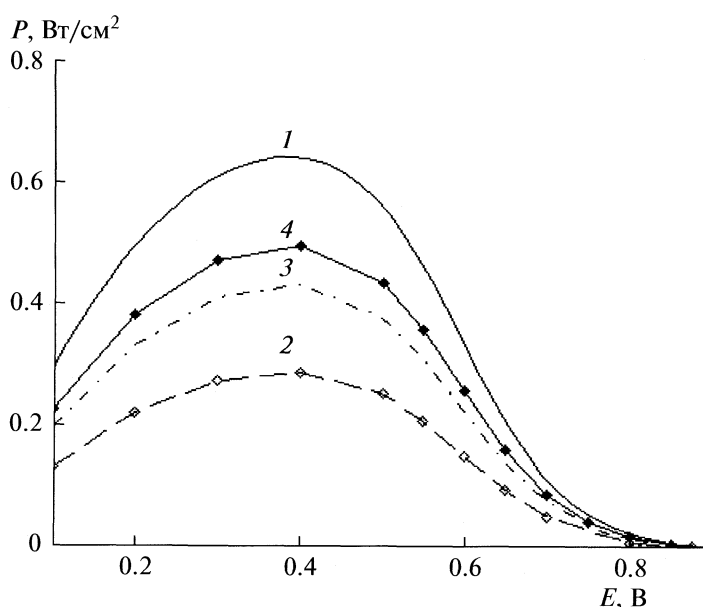


Рис. 3. Зависимости удельной габаритной мощности (P) от потенциала (E) кислородных катодов на основе различных катализаторов: 1 — Е-ТЕК (Pt 20%), 2 — PdCo/C, 3 — PdCoPt(2%), 4 — PdCoPt(5%). Толщины соответствующих активных слоев катодов представлены в табл. 3. Температура — 60°C, давление — 101 кПа.

На рис. 3 четко прослеживается повышение значения максимальной удельной мощности с введением в состав PdCo/C платины. Максимальные характеристики соответствуют катоду на основе коммерческого катализатора, однако введение 5% платины позволяет почти в два раза увеличить удельную максимальную мощность катода на основе катализатора, где основным компонентом является палладий.

Таким образом, в работе показана возможность использования данных полученных в модельных условиях (методом ВДЭ) для расчета характеристик катода топливного элемента (ТЭ). Это позволяет анализировать свойства различных каталитических систем и прогнозировать их поведение в составе ТЭ без организации длительного и дорогостоящего эксперимента по разработке и оптимизации мембранно-электронных блоков (МЭБ), а также по проверке работы МЭБ в составе макета ТЭ. Для прогрессивной разработки методов и методик синтеза нанодисперсных катализаторов необходимо использовать совокупность теоретических представлений с последующей экспериментальной проверкой. Многовариантность сложных каталитических систем приводит к целому ряду возможных путей синтеза, однако не все они могут быть использованы на практике. Так же весьма сложной является экспериментальная проверка всех этих путей с использованием макета ТЭ. Сравнение по принципу изложенному в работе, позволяет повысить эффективность научно-ис-

следовательского процесса разработки как самих катализаторов, так и МЭБ в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang L., Zhang J., Wilkinson D., Wang H. // J. Power Sources. 2006. V. 156. P. 171.
2. He T., Kreidler E., Xiong L. et al. // Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. A1637.
3. Tarasevich M.R., Chalykh A.E., Bogdanovskaya V.A. et al. // J. Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 4455.
4. Tarasevich M.R., Zhutaeva G.V., Bogdanovskaya V.A. et al. // J. Electrochimica Acta. 2007. V. 52. P. 5108.
5. Tarasevich M.R., Karichev Z.R., Bogdanovskaya V.A. et al. // J. Electrochem. Comm. 2005. V. 7. P. 141.
6. Mukerjee S., Srinivasan S. // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 357. P. 201.
7. Mukerjee S., Srinivasan S., Sariaga M.P., McBreen J. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 1409.
8. Neyerlin K.C., Gu W., Jorne J., Gasteiger H.A. // Ibid. 2006. V. 153. P. A1955.
9. Markovich N.M., Gasteiger H.A., Ross P.N. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 6715.
10. Gasteiger H.A. // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 495. P. 134.
11. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 799.
12. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. // Там же. 2009. Т. 45. С. 193.
13. Gode P., Lindbergh G., Sundholm G. // J. Electroanal. Chem. 2002. V. 518. P. 115.
14. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 806.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ Y, Gd, Yb
В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

© 2010 г. Л. М. Глухов, А. А. Грейш, Л. М. Кустов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: greish@ioc.ac.ru

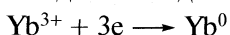
Поступила в редакцию 10.02.2009 г.

Изучена возможность электроосаждения иттрия, гадолиния и иттербия из растворов их трифлатов в различных ионных жидкостях при 100°C. Показано, что эти металлы могут осаждаться на катоде из электролитов на основе ионных жидкостей с четвертичными аммониевыми катионами и не осаждаются из трифлата 1-бутил-2,3-диметилимидазолия. Установлено, что в случае использования трифлата бутилтриметиламмония осаждение металла происходит на медном и не происходит на платиновом электроде, а в трифлате 1-бутил-1-метилпирролидиния процесс восстановления возможен на обоих электродах; восстановление Yb^{3+} проходит стадийно через образование Yb^{2+} . Показано, что лимитирующей стадией катодного процесса является адсорбция катиона металла на электроде.

Электрохимическое восстановление катионов редкоземельных металлов (РЗМ) является сравнительно малоизученной проблемой. Хотя электроосаждение сплавов РЗМ представляется практически более значимой задачей, по сравнению с электроосаждением чистых металлов, однако изучение условий восстановления индивидуальных РЗМ является необходимым условием систематического подхода к электроосаждению их сплавов.

По полярографии [1], а также электроосаждению РЗМ из солевых расплавов [2], в литературе имеется значительный объем данных. Стандартные потенциалы M^{3+}/M для всех РЗМ (т.е. Sc, Y и лантаноидов) имеют достаточно близкие значения (–2.4... –2.2 В). Несмотря на это, сообщалось о возможности электроосаждения самария [3] и европия [4] из электролитов, представляющих собой водные растворы. Сравнительно недавно была показана возможность электроосаждения многих лантаноидов как в чистом виде, так и в виде сплавов из неводных (ДМФА, ДМСО) растворов, содержащих их хлориды, нитраты или тозилаты [5, 7–8].

В работе [5] было изучено электроосаждение иттербия, а также сплава Yb–Bi из электролита на основе ДМСО, содержащего 0.1 М YbCl_3 . Иттербий осаждается из этого электролита на медном или платиновом катоде в виде блестящего, хорошо сцепленного осадка. Катодный процесс



протекает необратимо и в одну стадию. Полярографические измерения [6] в растворах $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ в пропиленкарбонате и ацетонитриле показывают, что восстановление Yb^{3+} может идти и через образование Yb^{2+} .

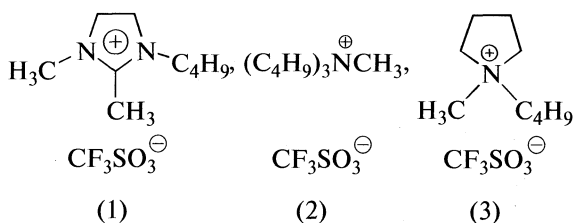
В работе [7] исследовано электроосаждение гадолиния и сплава Gd–Co из раствора $\text{Gd}(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$ в ДМФА. По данным авторов, тозилаты РЗМ легко обезвоживаются, и являются негигроскопичными, что делает удобным их применение в качестве компонентов неводных электролитов.

Ионные жидкости также оказываются подходящими средами для электроосаждения РЗМ и их сплавов. Так, в работах [8, 9] исследовалось электроосаждение сплавов Al–La из насыщенного раствора LaCl_3 в ионной жидкости (ИЖ) $\text{EMIm}^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$. По данным [9], растворимость хлорида лантана в этой ИЖ – 45 ммоль/кг. Содержание лантана в получаемых сплавах [8] составляло 0.05–0.5 ат. %, что объясняется как низкой концентрацией лантана в электролите, так и большой разницей в потенциалах осаждения компонентов сплава. Тем не менее, это количество лантана в сплаве существенно влияет на морфологию получаемого покрытия и приводит к преимущественной ориентации кристаллитов.

Электроосаждение лантана, европия и самария из электролитов на основе трифлимида бутилтриметиламмония изучено в работе [10]. Электролитами служили 0.04–0.14 М растворы тригидратов трифлимидов соответствующих РЗМ $\text{M}((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При этом сообщается, что электролит содержит не более 0.01% воды. Показано, что восстановление Sm и Eu, имеющих устойчивую промежуточную степень окисления (+2), проходит в две стадии.

В настоящей работе исследовано электрохимическое восстановление иттрия, гадолиния и иттербия из растворов их безводных трифлатов в

ионных жидкостях с трифлат-анионом (CF_3SO_3^-) и катионами различного строения, обозначенными далее как $\text{BuMe}_2\text{ImOTf}$ (1), Bu_3MeNOTf (2) и BMPOTf (3) соответственно:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ИЖ

Хлорид 1-бутил-2,3-диметилимидазолия. Смесь 19.2 г 1,2-диметилимидазола (0.2 моль) и 24 мл *n*-бутилхлорида (0.23 моль, 15% избыток) нагревали в запаянной ампуле 70 ч при 110°C. Полученный продукт сушили в вакууме при 130°C, а затем перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход — 84%.

Хлорид 1-бутил-1-метилпирролидиния. Смесь 21 мл 1-метилпирролидина (0.2 моль), 24 мл *n*-бутилхлорида (0.23 моль, 15% избыток) и 35 мл ацетонитрила нагревали в запаянной ампуле 20 ч при 100°C. Из полученного раствора продукт кристаллизуется при охлаждении. Маточный раствор обрабатывали активированным углем, и частично упаривали для получения дополнительного количества соли. Полученную соль сушили в вакууме при 100°C до постоянной массы. Выход — 87%.

Ионные жидкости (общая методика). 0.1 моль соответствующего хлорида и 18.8 г (0.1 моль) трифлата калия $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$ смешивали с 200 мл ацетонитрила, нагревали 30 мин при 80°C (с обратным холодильником). Выпавший осадок KCl отфильтровывали, фильтрат упаривали, остаток сушили в вакууме при нагревании. Для удаления примесей полученную ИЖ растворяли в 200 мл CH_2Cl_2 , и этот раствор экстрагировали водой 4–6 раз по 5 мл (до отсутствия в водном слое Cl^-). Затем CH_2Cl_2 отгоняли, и остаток сушили в вакууме (~0.01 мм рт.ст.) при 120°C до полного прекращения отгонки летучих веществ (~20 ч).

Трифлаты РЗМ получали по методике [6] из раствора трифторметансульфокислоты и избытка соответствующего оксида РЗМ, и обезвоживали в вакууме (~0.01 мм рт.ст.) около 20 ч при 130°C.

Приготовление электролитов и электрохимические измерения проводили в атмосфере аргона в перчаточном боксе. В качестве электролитов использовали 0.1 М растворы трифлатов соответствующих РЗМ в исследуемых ионных жидкостях (растворяли при нагревании).

Электрохимические измерения проводили на установке, состоящей из потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и АЦП. В качестве рабочих

электродов применяли электроды площадью ~0.5 см² из платиновой фольги или медной проволоки, вспомогательный электрод — платиновая проволока. Используемый объем электролита — 3 мл. Электрод сравнения представлял собой серебряную проволоку, погруженную в 0.1 М раствор $(\text{C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{N}^+\text{Cl}^-$ в используемой ИЖ, отделенный от рабочего объема ячейки мембраной в виде таблетки из пористого Al_2O_3 , впаянной в стеклянную трубку.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1,2,3-триалкилимидазолий-катион считается электрохимически более стабильным по сравнению с 1,3-диалкилимидазолий-катионом из-за отсутствия в положении 2 сравнительно подвижного протона. ИЖ с катионом такого типа (трифлимид 1,2-диметил-3-пропилимидазолия), в частности, предложена в качестве основы электролита для литиевых аккумуляторов [11]. Однако предварительные опыты в $\text{BuMe}_2\text{ImOTf}$ показали, что электроосаждение РЗМ из растворов трифлатов РЗМ в ней не происходит. Поэтому дальнейшие измерения проводились в ИЖ с катионами алифатического строения.

Результаты измерений в Bu_3MeNOTf представлены на рис. 1. Вольтамперная кривая, полученная в чистой ионной жидкости при 100°C, имеет типичный вид. Область электрохимической стабильности (“электрохимическое окно”) для нее находится в интервале потенциалов –1.9...2.85 В относительно выбранного электрода сравнения, и составляет, таким образом, 4.75 В. Пики при потенциалах 1.2 и 2.2 В соответствуют, по-видимому, окислению продуктов катодной реакции, так как они не проявляются, если первой снимается анодная ветвь кривой. Длительный электролиз всех исследованных ИЖ с медным или платиновым катодом при токах 1–10 мА/см² не приводит к образованию на электроде следов какого бы то ни было осадка.

Поляризационные кривые, полученные на Pt при различных скоростях развертки в 0.1 М растворах $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ или $\text{Y}(\text{OTf})_3$ не обнаруживают заметного отличия от фоновых кривых. Отсутствие видимых следов осадка на поверхности электрода при длительной катодной поляризации и совпадение ветвей прямого и обратного хода вольтамперной кривой свидетельствуют, по-видимому, об отсутствии восстановления на платиновом электроде ионов РЗМ до металла. Единственным протекающим катодным процессом, очевидно, является восстановление катиона ИЖ.

В случае использования медного электрода картина меняется. Для Y и Gd катодная ветвь кривой по-прежнему практически совпадает с таковой для фона, а на кривой для Yb наблюдается

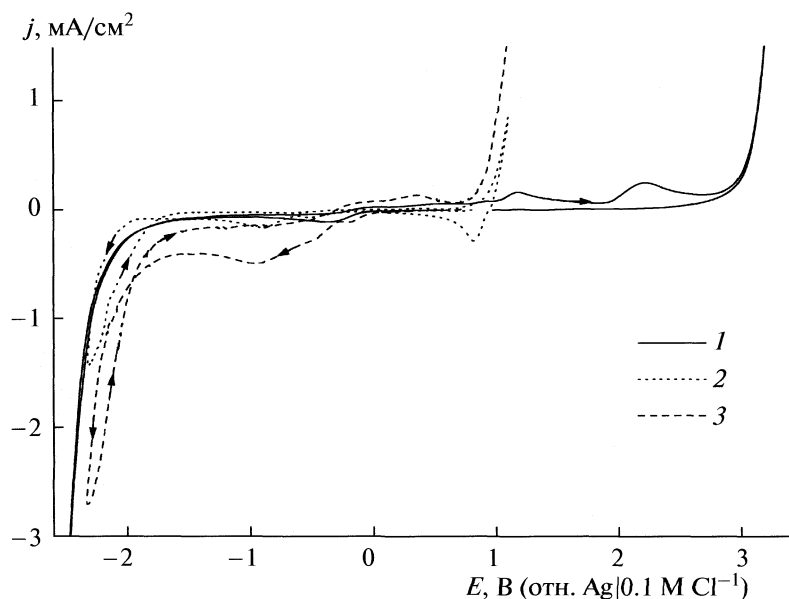


Рис. 1. Вольтамперные кривые, полученные при 100°C, $\nu = 10$ мВ/с: 1 – чистая ИЖ Bu_3MeNOTf , Pt-электрод, 2 – ИЖ + 0.1 М $\text{Gd}(\text{OTf})_3$, Cu-электрод, 3 – ИЖ + 0.1 М $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, Cu-электрод.

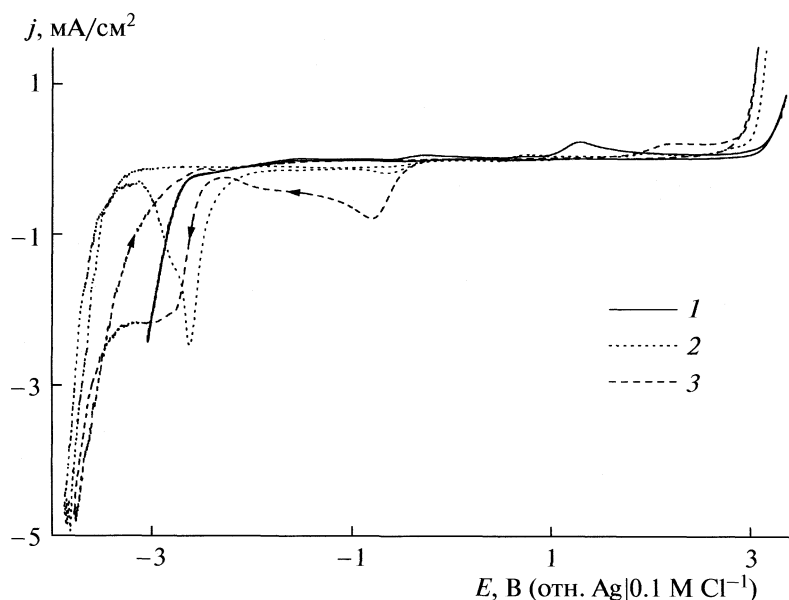
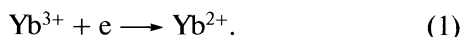


Рис. 2. Вольтамперные кривые, полученные на Pt при 100°C, $\nu = 10$ мВ/с: 1 – чистая ИЖ BMPOTf , 2 – ИЖ + 0.1 М $\text{Gd}(\text{OTf})_3$, 3 – ИЖ + 0.1 М $\text{Yb}(\text{OTf})_3$.

широкий пик с максимумом при -0.96 В, отвечающий реакции



Однако после реверсирования развертки на кривой наблюдается гистерезис (“nucleation loop”). Становится заметным осадок металла черного цвета на поверхности электрода. Выраженных анодных пиков, отвечающих снятию осажденного металла, не наблюдается, что аналогично данным [10] относительно электроосаждения

лантаноидов из ИЖ с трифлиimid-анионом. При потенциалах свыше 0.9 В наблюдается, очевидно, анодное растворение меди.

Также исследованы растворы трифлатов РЗМ в ИЖ BMPOTf . Поляризационная кривая, полученная на Pt в чистой ИЖ представлена на рис. 2. Электрохимическое окно находится в области потенциалов $-2.6 \dots 3.0$ В, т.е. его протяженность отличается от таковой для предыдущей ИЖ на 0.85 В, что свидетельствует, о большей устойчивости ка-

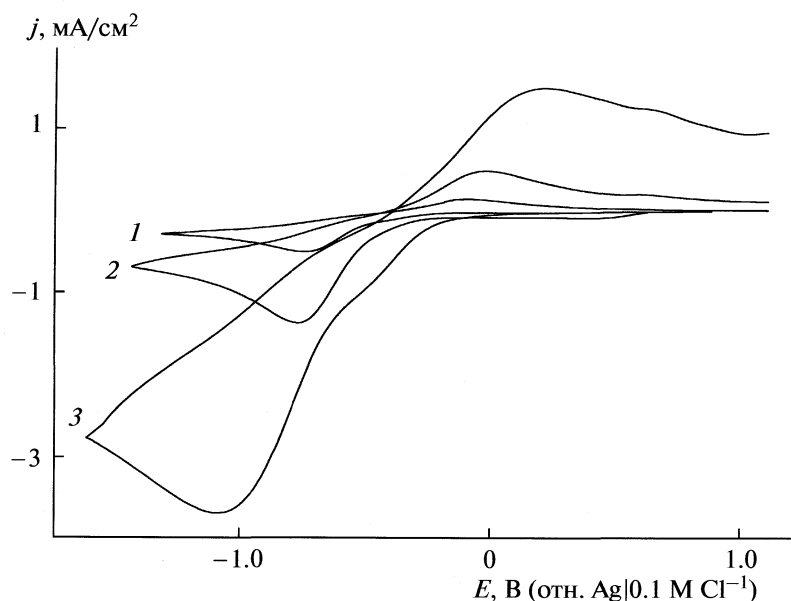
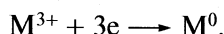


Рис. 3. Вольтамперные кривые, полученные для 0.1 М раствора $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ в ИЖ ВМРОТф на Pt при 100°C при различных скоростях развертки: 5 (1), 20 (2), 50 мВ/с (3).

тиона циклического строения по сравнению с линейным. В интервале температур $20\text{--}120^\circ\text{C}$ ширина окна остается практически постоянной.

На вольтамперных кривых, полученных на Pt-электродах в растворах солей Y и Gd в этой ИЖ, имеется выраженный катодный пик с максимумом при -2.6 В, отвечающий, по-видимому, реакции



Характерно, что ветвь вольтамперной кривой, отвечающая катодной реакции самой ионной

жидкости, сдвигается в сторону более отрицательных потенциалов. Это может объясняться, в том числе, и частичной пассивацией поверхности осаждаемого металла примесями воды или кислорода. По мере увеличения скорости развертки пик расширяется и его максимум сдвигается в сторону более отрицательных потенциалов, и при $\nu > 50\text{--}80$ мВ/с он сливается с участком кривой, отвечающим катодной реакции самой ИЖ. В электролите, содержащем Yb^{3+} наблюдается также еще и пик с максимумом при -0.8 В, соответствующий образованию Yb^{2+} . На обратном ходу вольтамперных кривых не наблюдается выраженных анодных пиков. Однако в случае реверсирования развертки при меньших потенциалах (рис. 3) удается наблюдать окисление Yb^{2+} , а отсутствие соответствующего анодного пика на кривой на рис. 2, видимо, говорит о том, что весь первоначально образующийся Yb^{2+} подвергается дальнейшему восстановлению. Кривые, полученные на медном электроде, практически не отличаются в области устойчивости медного электрода ($E < 0.9$ В) от таковых на платиновом электроде.

Зависимости величины катодных пиков от скорости развертки потенциала приведены на рис. 4. Для иттербия приведенная зависимость относится к пику, соответствующему реакции (1). Линейный характер этих зависимостей свидетельствует о том, что лимитирующей стадией катодной реакции является адсорбция [12] катиона металла.

Изучение формирования более толстых слоев металла на медном электроде проводилось как в потенциостатическом, так и гальваностатиче-

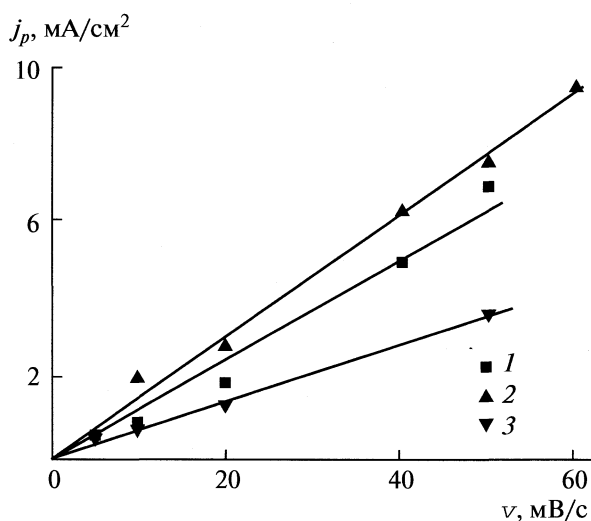


Рис. 4. Зависимости величины катодного пика от скорости развертки потенциала (100°C , Pt-электрод), соответствующего реакции: 1 – $\text{Y}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Y}^0$, 2 – $\text{Gd}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Gd}^0$, 3 – $\text{Yb}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$.

ском режиме. Было обнаружено, что осаждающийся металл образует непрочный осадок черного цвета.

Таким образом, результаты работы показывают, что ИЖ с трифлат-анионом могут быть применены для электроосаждения РЗМ, и, по-видимому, их сплавов. При этом наилучшие результаты получены в ИЖ трифлате 1-бутил-1-метилпирролидина, имеющей наиболее широкое электрохимическое окно, по сравнению с двумя другими исследованными ИЖ. Показано, что восстановление Yb^{3+} проходит стадийно, через образование Yb^{2+} . Линейные зависимости амплитуды катодного пика от скорости развертки потенциала свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией катодного процесса во всех случаях является адсорбция катиона металла на электроде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
2. Коровин С.С., Зимица Г.В., Резник А.М. и др. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т. 1. М.: МИСИС, 1996. 376 с.
3. Jundhale S.B., Lockhande C.D. // Materials Chemistry and Physics, 1991. V. 27. P. 265.
4. Gaikwad N.D., Bhosale C.H. // Ibid. 2001. V. 71. P. 242.
5. Li G.R., Liu G.K., Tong Y.X. // Electrochemistry Communications. 2004. V. 6. P. 441.
6. Massaux J., Duychaerts G. // Analytica Chimica Acta. 1974. V. 73. P. 416.
7. Liu P., Yang Q., Tong Y., Yang Y. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 2147.
8. Tsuda T., Nohira T., Ito Y. // Ibid. 2002. V. 47. P. 2817.
9. Tsuda T., Nohira T., Ito Y. // Ibid. 2001. V. 46. P. 1891.
10. Bhatt A.I., May I., Volkovich V.A. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 4934.
11. Seki S., Ohno Y., Kobayashi Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. P. A173.
12. Gosser D.K. Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. N.Y.: VCH Publishers, 1993.

УДК 535.37

ПЕРЕНОС ПРОТОНА В 3-ГИДРОКСИФЛАВОНЕ: ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ДИНАМИЧЕСКОГО ТУШЕНИЯ

© 2010 г. В. И. Томин

Институт физики Померанского университета в Слупске, Польша

E-mail: tomin@apsl.edu.pl

Поступила в редакцию 22.12.2008 г.

Обсуждено влияние условий возбуждения, температуры и тушителя флуоресценции на свойства возбужденных состояний молекул 3-гидроксифлавона. Для этого соединения в ацетонитриле получены экспериментально и проанализированы спектры двухполосной флуоресценции, образующиеся при возбуждении электромагнитным излучением в области S_1 - и S_2 -полос поглощения в температурном диапазоне 20–80°C. В качестве тушителя возбужденного состояния использован спиновый тушитель ТЕМРО. В результате анализа полученных параметров флуоресценции установлено, что нагревание раствора от температуры ~20°C до 60°C приводит к росту скорости переноса протона в 1.24 раза при стандартном возбуждении в основной полосе поглощения, скорость растет еще быстрее в 6.9 раза при возбуждении во второй полосе поглощения. Показано, что присутствие тушителя сопровождается падением выхода обеих полос свечения по диффузионному механизму и заметным промотированием скорости переноса протона, которая возрастает при введении тушителя по отношению к скорости переноса в чистом растворителе от 1.16 при ~20°C до 1.25 раза при 80°C. Сделан вывод, что соответствующие изменения сильнее, особенно, при повышенной температуре, если возбуждение производится во второй синглетной полосе, и составляют 1.24 и 3.5 раза в том же температурном диапазоне.

Люминесцентные методы интенсивно развиваются в последние десятилетия не только в традиционных для использования этого явления областях физики и химии, но и в таких науках о жизни, как биология, медицина, биомедицинская оптика, биофотоника, диагностика процессов в сложных системах, включая функционирующие живые структуры. Это обстоятельство связано с предельной чувствительностью этих методов и прогрессом детектирующих приборов для регистрации люминесценции, которые становятся доступнее с каждым годом. Для представления спектра возможных применений достаточно бегло ознакомиться, например, с последним десятым изданием каталога сотен люминесцирующих молекул-зондов для всевозможных применений фирмы Molecular Probes [1]. Процессы поглощения и флуоресценции в сложных молекулах чаще всего развиваются и наблюдаются между основным (S_0) и первым возбужденным (S_1) синглетными состояниями. Первое синглетное состояние является конечным в процессе поглощения света из основного состояния и одновременно играет роль исходного уровня в формировании всех характеристик флуоресценции молекул, находящихся как в парах, так и в конденсированной фазе.

Непосредственно с синглетным состоянием S_1 в органических молекулах связаны разнообраз-

ные фотофизические и фотохимические процессы такие, как например, образование эксимеров и эксиплексов, перераспределение электронной плотности, переход в триплетные метастабильные состояния, изменение геометрии молекулы, фототаутомеризация и некоторые другие. Очень часто как исходные возбужденные молекулы, так и продукты их фотореакций обладают хорошей люминесценцией и тогда спектр обладает двумя полосами свечения, а люминесцентные методы изучения являются незаменимыми в разнообразных областях физики, химии и биологии [2–5].

Ценным свойством систем с двухполосной флуоресценцией является взаимное изменение интенсивности полос свечения в зависимости от межмолекулярных взаимодействий; на этом свойстве основана процедура самокалибровки реакции отклика на свойства окружения, которая широко применяется [6–9] при изучении самых разнообразных физико-химических объектов с помощью молекулярных зондов с реакцией внутреннего переноса протона (ВПП) в возбужденном состоянии. Исследование фундаментальных свойств таких молекул-зондов является по-прежнему актуальным, представляют интерес с практической точки зрения механизмы влияния различных физико-химических факторов на свойства двухполосной флуоресценции и скорости реакции переноса протона, которые определяют

относительную интенсивность свечения полос люминофора и продукта реакции.

В последние годы также значительное внимание уделяется изучению высших синглетных состояний молекул, их свойства представляют интерес, прежде всего, с фундаментальной точки зрения. Кроме того, важным свойством этих состояний является их возможная роль в различных фотофизических и фотохимических реакциях. Так в работах [10, 11] изучался выход и времена жизни S_2 -флуоресценции ароматических тионов. В результате этих исследований установлено, что внутримолекулярная интерконверсия $S_2 \rightarrow S_1$ играет доминирующую роль в затухании S_2 -состояний в инертных растворителях (перфлуорированных), однако, внутримолекулярные фотохимические и фотофизические процессы преобладают в более сильно взаимодействующих растворителях. Эти данные, непосредственно указывают на то, что высшие синглетные состояния (более высокие, чем S_1), могут быть сильно реактивными. Недавно появились публикации демонстрирующие фотореакции, протекающие через S_2 синглетное состояние в 3-гидроксифлавоне [12, 13] и 2-бутиламино-6-метил-4-нитропиридин-N-оксиде [14]. В связи с этим растет интерес к процессам связанным с S_n -состояниями, их характеристиками и методам экспериментальной работы с ними.

В данной работе обсуждается влияние некоторых физических факторов (температура, и динамическое тушение флуоресценции) и энергии квантов возбуждения на свойства флуоресцирующих состояний и скорость переноса протона в растворе молекул 3-гидроксифлавона. Получены экспериментально и проанализированы спектры двухполосной флуоресценции этих молекул в ацетонитриле, образующиеся при возбуждении электромагнитным излучением в области S_1 - и S_2 -полос поглощения в температурном диапазоне 20–80°C. Анализ полученных параметров флуоресценции позволяет заключить, что нагревание раствора в изученном диапазоне температур приводит к росту скорости переноса протона, причем изменения отличаются для возбуждения через различные полосы поглощения, а именно: возрастание происходит в 1.25 и 6.9 раза для первой и второй полос поглощения, соответственно. Введение тушителя приводит к заметному протонированию скорости переноса протона, которая возрастает при введении тушителя по отношению к скорости переноса в чистом растворителе от 1.16 при температуре ~20°C до 1.25 раза при 80°C. Соответствующие изменения намного сильнее при возбуждении через вторую синглетную полосу и составляют 1.24 и 3.5 раза в том же температурном диапазоне.

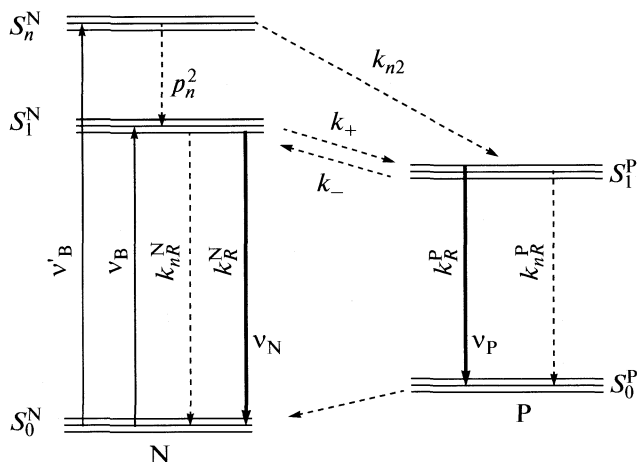


Рис. 1. Схема уровней энергии для описания реакции образования флуоресцирующего фотопродукта (P) при возбуждении в S_1^N - и S_n^N -полосах поглощения нормальной (N) формы флуорофора.

МОДЕЛЬ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

На рис. 1 представлена схема уровней для описания произвольной фотореакции стартующей из первого синглетного состояния. Она отражает существование принципиальных энергетических уровней: основного (S_0^N) и возбужденного (S_1^N) нормальной (N) формы, а также возбужденного (S_1^P) и основного (S_0^P) формы продукта фотореакции (P). Будем также считать, что первые возбужденные состояния молекулы и продукта обладают измеримой флуоресценцией. Не будем рассматривать конкретный вид фотореакции, это может быть, например, либо одна из реакций фотоприсоединения—образование эксимера (комплекса с невозбужденной молекулой флуорофора), эксиплекса (комплекс с молекулой растворителя), либо реакция образования молекулярного конформера, либо реакция таутомеризации. В большинстве случаев образование продукта есть энергетически более выгодный процесс и поэтому его синглетный уровень S_0^P обычно расположен намного ниже уровня S_1^N .

Рассмотрим основные переходы в схеме рис. 1 в процессе поглощения света и релаксации энергии возбуждения. Молекула из основного состояния S_0^N после поглощения света с частотой ν_B в основной полосе поглощения переходит на возбужденный уровень S_1^N который отвечает за коротковолновую полосу флуоресценции (переход $S_1^N \rightarrow S_0^N$ с частотой ν_N) и вероятностью k_R^N . Из

этого состояния также осуществляются безызлучательные переходы k_{nR}^N и реакция со скоростью k_+ образования возбужденной формы продукта в синглетном состоянии S_1^P . Состояние S_1^P через его время жизни τ_P деградирует спонтанно с вероятностью k_R^P (флуоресценция), а также посредством безызлучательного перехода k_{nR}^P и обратного перехода с вероятностью k_- на S_1^N -уровень.

Таким образом, вторая полоса спонтанного излучения связана с переходами из возбужденного состояния фотопродукта S_1^P в основное состояние S_0^P . Изучение такой двухполосной флуоресценции является эффективным методом исследования как собственно самих этих систем N и P, так и влияния на них полей окружения или внедрения. Флуоресценция подобного рода систем (эксимеров, эксиплексов [4], молекул с переносом заряда [15, 16], молекул с ВПП (или – в англоязычном варианте ESIPT excited state internal proton transfer) [6–9, 17, 18]) интенсивно исследовалась до сих пор, однако, практически всегда при возбуждении в максимуме основной полосы поглощения.

Возбуждение флуоресценции, в принципе, может осуществляться и через более высокие синглетные состояния и в этом случае реально ожидать его влияния на протекание различных внутримолекулярных реакций (например, образования фотопродукта k_{n2}), что, в свою очередь, позволит лучше их изучать и описывать. Недавно, например, наблюдались реакции образования фотопродукта через S_n -синглетное состояние в системах с внутренним переносом протона на кислород [12, 13] и на азот [14].

ВЛИЯНИЕ ТУШЕНИЯ И ЭНЕРГИИ КВАНТОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Как показано в [19] при возбуждении стационарной флуоресценции через произвольный синглетный уровень S_n и при наличии в растворе тушителя с концентрацией Q относительные населенности возбужденных уровней N- и P-форм можно записать как

$$\frac{N^*}{P^*} = \frac{p_{n2}\{k_R^P + k_{nR}^P + k_- + k_Q^P\} + k_-k_{n2}}{k_+p_{n2} + k_{n2}\{k_R^N + k_{nR}^N + k_+ + k_Q^N\}}, \quad (1)$$

где k_Q^P – диффузионная константа бимолекулярного тушения продукта P. Перейдем к измеряемым на опыте интенсивностям свечения и ограничимся часто встречающимся случаем эффективной фотореакции, т.е. когда скорость образования фото-

продукта очень высока по сравнению с суммой констант, определяющих затухание флуоресценции нормальной формы

$$k_+ \gg k_R^N + k_{nR}^N + k_Q^N. \quad (1a)$$

Тогда относительные интенсивности свечения N- и P-форм выглядят как

$$\frac{I_N}{I_P} = \frac{c_N v_N k_R^N p_{n2} + k_- \tau_P k_{n2}}{c_P v_P k_R^P k_+ (p_{n2} + k_{n2}) \tau_P}, \quad (2)$$

где

$$\tau_P = 1/(k_R^P + k_{nR}^P + k_- + k_Q^P Q) \quad (2a)$$

представляет время жизни возбужденного состояния продукта реакции, c_N и c_P – постоянные определяющие чувствительность регистрации свечения в соответствующем канале. Из (2) видно, что тушение будет увеличивать относительную интенсивность свечения полос флуоресценции I_N/I_P при условии выполнения неравенства

$$k_R^P + k_{nR}^P + k_- \leq k_Q^P Q. \quad (3)$$

Чтобы исключить зависимости I_N/I_P от ряда констант, а именно: c_N , c_P , v_N , v_P , k_R^N , k_R^P , k_+ , k_{n2} и p_{n2} , следует пользоваться значениями параметра, полученными в чистых растворах и с добавками тушителя. Для простоты учтем, что в (1) выполняется неравенство $p_{n2} \gg k_- \tau_P k_{n2}$, и тогда, если в растворе нет тушителя, т.е. $Q = 0$, учитывая (1a), можно обозначить сигнал в чистом растворителе как

$$I_0^{NP} = \left(\frac{I_N}{I_P} \right)_0 = \frac{c_N v_N k_R^N p_{n2} \{k_R^P + k_{nR}^P + k_-\}}{c_P v_P k_R^P k_+ (p_{n2} + k_{n2})}. \quad (4)$$

Тогда с учетом этой формулы можно (2) переписать в более компактной форме

$$I^{NP}/I_0^{NP} = 1 + k_{SV}^P Q, \quad (5)$$

где

$$k_{SV}^P = \tau_P^0 k_Q^P. \quad (6)$$

Соотношение (5) похоже на известную формулу Штерна–Фольмера

$$\frac{I_0}{I} = \frac{B_0}{B} = 1 + k_{SV}^N Q \quad (7)$$

для относительного изменения интенсивности флуоресценции и квантового выхода (B) люминофора, где I_0 и B_0 обозначают эти параметры в отсутствии тушения; $k_{SV}^N = \tau_N^0 k_Q^N$ – константа Штерна–Фольмера, а τ_N^0 – время жизни люминофора в растворе без тушителя. Эта формула широко используется для изучения возбужденных состояний и механизмов взаимодействия различных молекулярных объектов в растворах [2, 5]. В (5)

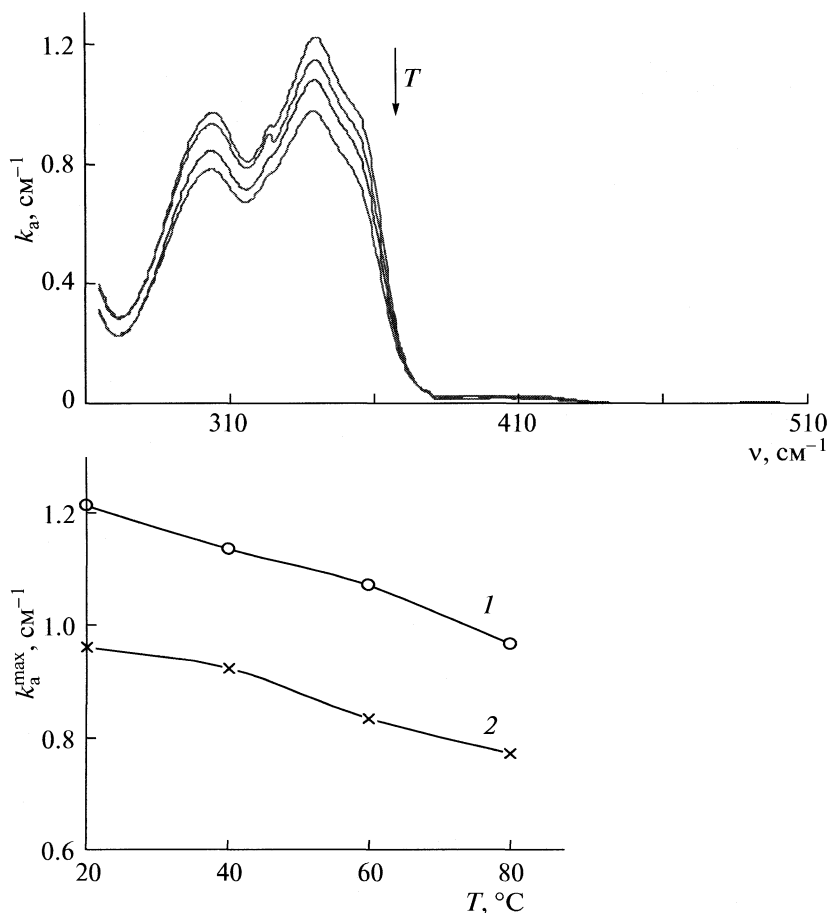


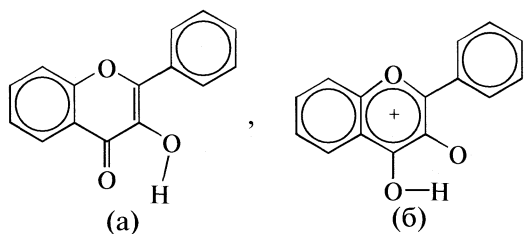
Рис. 2. Спектры поглощения 3ГФ в ацетонитриле при разных температурах 20, 40, 60 и 80°C (а). Стрелки указывают ход кривых с ростом температуры. Коэффициенты поглощения в максимумах основной (1) и второй (2) полос (б).

коэффициент k_{SV}^P имеет смысл константы Штерна—Фольмера для диффузионных встреч молекул тушителя с молекулами продукта и поэтому мы его сразу и обозначили соответствующим образом.

Выражения (1) и (5) записаны для достаточно общего случая, когда возбуждение флуоресценции может производиться через произвольное синглетное состояние. Понятно, что физические микрохарактеристики сольватов (локальная температура, вязкость и т.д.), в которых произошла безызлучательная $S_n \rightarrow S_1$ -релаксация, будут заметно отличаться от характеристик сольватов непосредственно возбужденных в S_1 -состояние перед актом спонтанного испускания. Как видно из (1), на выход фотопродукта непосредственно влияет также применение тушителя. Если все остальные параметры не изменяются, то добавление тушащего вещества увеличивает параметр I_N/I_P при возбуждении в любой полосе поглощения.

Полученные выводы использованы для обработки экспериментальных данных полученных для растворов молекул 3-гидроксифлавона (3 ГФ),

в возбужденном состоянии которых наблюдается реакция внутреннего переноса протона; структурная формула этого соединения (а) и его таутомера (б) приведена ниже:



Как видно таутомер образуется в результате перехода протона карбоксильной группы молекулы на атом кислорода карбонильной группы, поскольку такая конфигурация оказывается энергетически выгодной в первом возбужденном синглетном состоянии нормальной формы. Впервые такое описание двухполосной флуоресценции 3 ГФ и ее механизм даны в [17, 18], реакция получила название реакции внутреннего переноса протона.

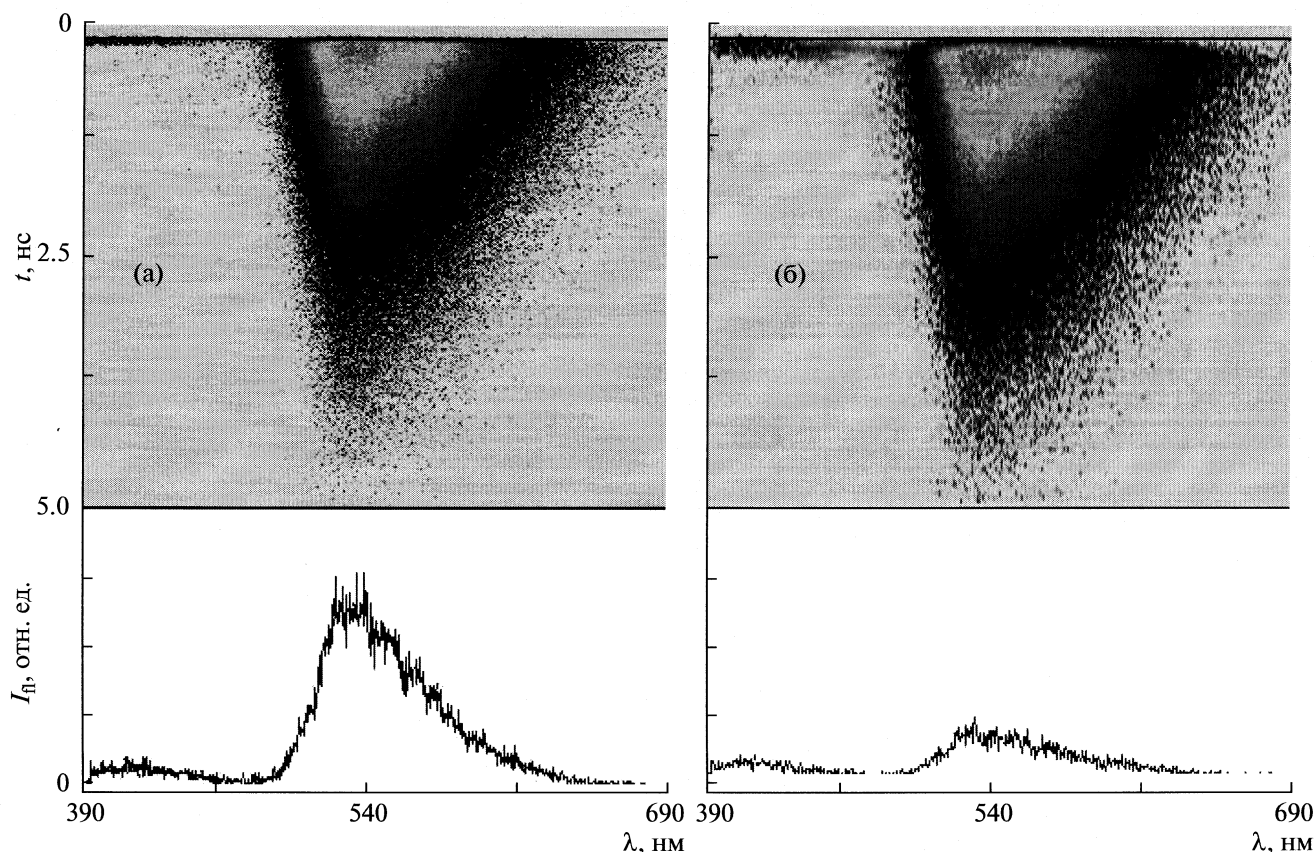


Рис. 3. Спектрохронограммы свечения ЗГФ при возбуждении на длинах волн 300 (а) и 340 нм (б), приходящихся на области второй и первой полос поглощения соответственно. В нижней части рисунка приведены мгновенные спектры свечения в момент времени 140 пс. Вертикальные линии на спектрохронограмме указывают ряд пиксели с шириной спектральной выборки $\Delta\lambda = 4.7$ нм (10 пикселей $\times 0.47$ нм = $\Delta\lambda = 4.7$ нм), которые были выбраны для построения импульсов флуоресценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены растворы ЗГФ (Indofile Chemical С., дополнительно дважды очищенный перекристаллизацией) в ацетонитриле (Scharlau, чистый, для УФ/видимой спектроскопии) с концентрацией 10^{-5} М. В качестве тушителя использовался спиновый тушитель TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy, ЧДА, Aldrich, сокращение TEMPO часто используется в литературе).

Регистрация спектров флуоресценции осуществлялась с помощью спектрофлуориметра HITACHI F 2500, а спектров поглощения спектрофотометром HITACHI U 2810. Измерения спектрально-временных характеристик флуоресценции обеих форм ЗГФ производились при возбуждении перестраиваемыми по длине волны импульсами оптического параметрического генератора (ОПГ) длительностью не более ~ 44 пс. В качестве возбуждающего источника служила лазерная система состоящая из Nd:YAG лазера с оптической ячейкой Поккельса и пассивной синхронизацией мод с помощью твердотельного модулятора, а также ОПГ. Лазерные импульсы на длине

волны 355 нм с частотой 10 Гц (энергия 15 мДж при стабильности 4%) и длительностью 29 пс накачивали ОПГ, который обеспечивал световые импульсы в диапазоне от 210 до 419 нм.

Регистрирующая часть состояла из спектрографа 2501S (Bruker Optics, USA) и стрик-камеры C4334-01 (Hamamatsu, Japan). Спектральная чувствительность фотокатода S20 стрик-камеры лежала в области 200–900 нм, а матрица 640×480 пикселей гарантировала спектральное разрешение от 0.5 до 0.02 нм в зависимости от установленной дифракционной решетки. Временное разрешение между двумя соседними точками составляло 2 пс для временного интервала 1 нс. Более подробно описание техники эксперимента изложено в работе [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурное тушение флуоресценции

На рис. 2 приведены спектры поглощения раствора ЗГФ в АЦН при различных температурах. Видно, что поглощение изменяется с температу-

рой, его интенсивность в максимуме основной и второй полос падает примерно на 20% с нагреванием до 80°C, а контур полосы не претерпевает заметных изменений.

На рис. 3 показаны спектрохронограммы свечения ЗГФ при возбуждении на длинах волн 300 и 340 нм, приходящихся на области второй и первой полос поглощения, соответственно. Полученные спектрохронограммы демонстрируют динамику обеих полос флуоресценции: первая полоса голубая и слабая расположена около 400 нм и принадлежит N-форме нашего зонда, а вторая, зеленая, расположена около 525 нм может быть отнесена таутомеру ЗГФ. Сигналы коротковолнового свечения около 400 нм намного слабее, однако, уверенно регистрируются при обработке и в процессе измерений всегда задавалось время накопления достаточное для получения уверенного сигнала. Видно, что голубая полоса затухает значительно быстрее зеленой. Время жизни N-формы составляет около 50–60 пс и, скорее всего, ограничено аппаратурной функцией измерительной установки. В нижней части рисунка показаны выбранные в момент времени 140 пс (это время отмечено горизонтальной чертой в верхней части рисунка) спектры свечения, они отчетливо показывают разницу обеих полос флуоресценции при разных возбуждениях. Видно, что в первом случае регистрируется более интенсивное свечение длинноволновой формы около 525 нм, принадлежащей таутомеру люминофора, который образуется в результате перехода протона с гидроксильной на карбонильную группу молекулы.

На рис. 4 приведены импульсы зеленой флуоресценции для обоих случаев возбуждения. Вертикальные линии на спектрохронограмме рис. 4 указывают ряд пиксели с шириной спектральной выборки $\Delta\lambda = 4.7$ нм (10 пиксели $\times 0.47$ нм = $\Delta\lambda = 4.7$ нм), которые были выбраны для построения импульсов флуоресценции. Как видно, при возбуждении в основной полосе поглощения 340 нм излучение зеленой формы достигает своего максимума в момент времени 380 пс, а затем, как показывает обработка кривой, затухает по экспоненциальному закону с временной константой 1.0 нс. Возбуждение через вторую полосу на длине волны 300 нм ведет к более быстрому возникновению таутомерного свечения, которое достигает своего максимума в момент 260 пс, затухание свечения в этом случае подчиняется моноэкспоненциальному закону с той же временной константой 1 нс. Полученные данные приводят нас к выводу о том, что в последнем случае существует дополнительный канал для заселения возбужденных уровней таутомера.

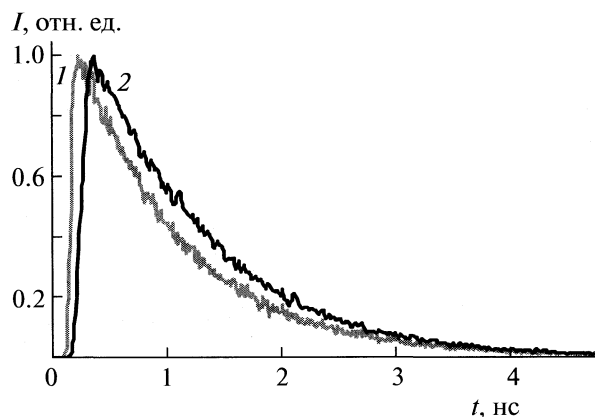


Рис. 4. Импульсы зеленой флуоресценции для возбуждения 300 нм, $t_1 = 0.259$ нс (1) и 340 нм, $t_2 = 0.380$ нс (2).

Влияние температуры на скорости реакции переноса протона

В результате исследования стационарных спектров флуоресценции установлено, что нагревание и добавка ТЕМРО приводят к тушению свечения обеих полос, причем эффект выражен более сильно для зеленой полосы. В таблице приведены измеренные в максимуме коротковолновой полосы интенсивности свечения при возбуждении в основной полосе поглощения и различных температурах. Видно, что свечение непрерывно падает от 22.5 до 18 единиц при нагревании раствора от ~20°C до 80°C. В то же время относительная интенсивность I_N/I_P полос растет от 0.023 до 0.062. Добавление тушителя приводит к эффекту подобного воздействию нагревания: интенсивности обеих полос падают, причем зеленая полоса гасится сильнее. Тушение изменяет отношение интенсивностей, однако с ростом температуры оно по-прежнему растет, правда несколько слабее, чем без тушителя: от 0.025 до 0.054 с нагреванием от 20 до 80°C.

Обработка полученных экспериментальных данных позволяет вычислить по (7) константы Штерна–Фольмера (k_{sv}) для голубой полосы ЗГФ. Для возбуждения в основной полосе поглощения при различных температурах опыта эти данные представлены в таблице. Как видно, рост температуры от 20 до 80°C сопровождается значительным увеличением константы Штерна–Фольмера от 13 до 88 М⁻¹. Температурная зависимость константы $k_{sv}^N = \tau_N^0 k_Q^N$, а, следовательно, и константы бимолекулярных встреч k_Q^N , непосредственно связана, прежде всего, с увеличением коэффициента диффузии, который должен сильно расти с температурой, быстрее, чем по линейному закону из-за роста тепловой энергии молекул и

Влияние температуры и динамического тушения возбужденного состояния на скорости внутреннего переноса протона в растворе молекул 3-гидроксифлавона в ацетонитриле, $\lambda_{\text{ex}} = 340$ (I) и 300 нм (II), $c_{\text{ТЕМРО}} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л

Параметры	20°C		30°C		40°C		50°C		60°C		70°C		80°C	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
I_N	22.5	10	21	10	20	10.1	19	9	19.5	13	19.5	12.8	18	15
$k_a, \text{см}^{-1}$	1.22	0.97			1.15	0.94			1.08	0.84			0.98	0.78
I_N/k_a	18	10.3			17.4	10.7			18	15.4			18.4	19.2
I_N^0	22	7.5	18	6.7	16.5	6.6	15	6.7	13	6.0	12.5	6.7	12	6.6
$\tau_P, \text{нс}$	0.9	0.9			0.6	0.5			0.37	0.37				
I_N/I_P	0.025	0.02	0.028	0.022	0.032	0.03	0.035	0.037	0.040	0.048	0.046	0.059	0.054	0.07
$(I_N/I_P)_0$	0.023	0.019	0.027	0.022	0.032	0.03	0.037	0.042	0.045	0.054	0.053	0.073	0.062	0.11
k_{SV}, M^{-1}	13	61	27	81	34	102	46	75	88	230	92	185	88	249
$(k_+)_{T_2}/(k_+)_{T_1}$	1.0	1.0			1.16	2.84			1.24	6.9				
$k_+(Q)/k_+^0$	1.16	1.24	1.1	1.41	1.17	1.51	1.3	1.56	1.62	2.4	1.68	2.38	1.65	3.5

Обозначения: I_N — интенсивность флуоресценции в максимуме нормальной (голубой) полосы, k_a — коэффициент поглощения в максимуме основной полосы, I_N/k_a — интенсивность флуоресценции в максимуме голубой полосы, нормированная на единицу поглощения, τ_P — время жизни зеленой полосы флуоресценции, I_N/I_P — отношение интенсивностей флуоресценции в растворах с тушителем, $(I_N/I_P)_0$ — отношение интенсивностей флуоресценции в растворах без тушителя, k_{SV} — константы Штерна–Фольмера, вычисленные по формуле (7) для голубой полосы флуоресценции, $(k_+)_{T_2}/(k_+)_{T_1}$ — отношение констант переноса протона при температурах T_2 и T_1 , $k_+(Q)/k_+^0$ — относительное изменение константы переноса протона с введением тушителя.

падения вязкости растворителя. Отметим для полноты картины, что с температурой может еще изменяться время жизни возбужденного состояния. В нашем случае время жизни нормальной формы должно быть очень коротким из-за высокой скорости переноса протона и, действительно, измерения показали, что закон затухания этой формы лежит в пределах 50–60 пс и ограничен аппаратурной функцией измерительной схемы.

Величины параметра I_N/I_P (см. таблицу) как в потушенном растворе, так и в чистом растут заметно с нагреванием раствора. Падением времени жизни тауомера (см. таблицу и формулу (1)) с ростом температуры эта зависимость может быть объяснена лишь частично. Поэтому для объяснения этой особенности необходимо сделать дополнительное допущение, а именно: предположить зависимость скорости переноса протона от температуры, т.е. $k_+(T)$. При выводе соотношений (1) и (5) такая зависимость не предполагалась, поскольку для производных ЗГФ нет экспериментальных данных свидетельствующих об этом. Остальные каналы влияния тушителя на процессы в нашей схеме (рис. 1) — это рост вероятности безызлучательных переходов для нормальной формы и продукта (вероятности k_{nR}^N , k_{nR}^P , k_Q^N и k_Q^P), легко учитываются через времена жизни возбужденного состояния определяемые согласно (1a).

Следовательно, с учетом последнего предположения о зависимости $k_+(T)$ отношение интенсивностей (2) переписывается для двух произвольных температур T_1 и T_2 как

$$\left(\frac{I_N}{I_P}\right)_{T_1} = \frac{c_N v_N k_R^N}{c_P v_P k_R^P} \frac{p_{n2}}{(p_{n2} + k_{n2}) \tau_{P_1} (k_+)_{T_1}}, \quad (9)$$

$$\left(\frac{I_N}{I_P}\right)_{T_2} = \frac{c_N v_N k_R^N}{c_P v_P k_R^P} \frac{p_{n2}}{(p_{n2} + k_{n2}) \tau_{P_2} (k_+)_{T_2}}, \quad (10)$$

где времена жизни τ_{P_1} и τ_{P_2} для температур T_1 и T_2 соответственно, определяются выражением (1a). Частное от деления соотношения (9) на (10) соответствующими частями выглядит следующим образом

$$\frac{(I_N/I_P)_{T_1}}{(I_N/I_P)_{T_2}} = \frac{\tau_{P_2} (k_+)_{T_2}}{\tau_{P_1} (k_+)_{T_1}} \quad (11)$$

и позволяет нам определить относительное изменение скоростей прямой реакции образования продукта. В левой части этого равенства стоят измеряемые на опыте величины относительных интенсивностей двух полос флуоресценции при различных температурах T_1 и T_2 . Времена жизни τ_P измерены для тауомерной формы и представлены в таблице. Видно, что τ_P падает от 0.9 до 0.37 нс при нагревании раствора до 60°C. В этом случае

изменения скорости переноса протона с температурой $(k_+)_{T_2}/(k_+)_{T_1}$ вычисленные с помощью (11) представлены в таблице. Видно, что это отношение плавно растет до 1.16 и 1.24 для температур 40 и 60°C. Из такого хода зависимости следует, что в первом приближении можно для температур вблизи 20°C пренебречь этой зависимостью, а для более высоких T вводить соответствующую поправку, когда рассматриваются соотношения, содержащие скорость переноса протона. На основании данных кинетических измерений скорость переноса протона оценивается согласно [9, 21, 22] при температурах ~20°C для ЗГФ как 10^{11} – 10^{12} с⁻¹, и тогда в изученном диапазоне согласно нашей оценке она растет на 25%. Механизмы переноса протона связаны как с внутримолекулярными процессами в молекуле флуорофора, так и ее межмолекулярными взаимодействиями с окружением. Изменение температуры влияет на эти процессы (распределение молекул по колебательным степеням свободы и межмолекулярные взаимодействия и релаксационные процессы) и поэтому они сказываются на скорости переноса протона. Таким образом, как нам представляется, предположение о температурной зависимости скорости переноса протона $k_+(T)$ позволяет интерпретировать экспериментальные данные.

Влияние тушителя на скорости реакции переноса протона

Мы показали в предыдущем разделе, что правильнее определять константу Штерна–Фольмера по формуле (5), используя отношение параметра I_N/I_P в чистом растворителе и в растворителе с добавкой тушителя. Для использования выражения (5) необходимо, чтобы между параметрами относительной интенсивности в потушенном и чистом растворах выполнялось неравенство

$$I^{NP} > I_0^{NP} \quad \text{или} \quad \frac{I_N}{I_P} > \left(\frac{I_N}{I_P} \right)_0. \quad (12)$$

Снова обратимся к данным таблицы и покажем, что из них следует еще один важный вывод: наличие тушителя должно оказывать влияние на скорость реакции ПП. Действительно, для температуры комнатной тушитель увеличивает отношение I_N/I_P от 0.023 до 0.025, при 30°C — от 0.027 до 0.028. Далее, начиная с 40°C это отношение интенсивностей начинает вести себя по-иному, а именно: введение тушителя не увеличивает, а уменьшает это отношение. В связи этим фактом можно предположить, что тушитель влияет на константу реакции переноса протона и эффект растет с нагреванием, поскольку молекулы тушителя непосредственно контактируют с возбужденными состояниями, как и молекулы растворителя. Как известно, соотношение интенсивно-

стей обеих полос I_N/I_P сильно зависит от полярности растворителя и других характеристик растворителя [6–9]. Естественно ожидать, что и молекулы тушителя будут влиять на эту зависимость и тогда перенос протона можно считать функцией не только T , но и концентрации тушителя Q , т.е. $k_+(T, Q)$. В этом случае выражение (5) можно представить как

$$\frac{I^{NR}}{I_0^{NP}} = \frac{k_+^0}{k_+(Q)} (1 + k_{sv}^P Q), \quad (13)$$

где k_+^0 означает скорость переноса протона в чистом растворителе.

Это выражение может эксплуатироваться, например, для отыскания константы Штерна–Фольмера k_{sv}^P если будет найдена величина $k_+(Q)$. Для оценочных действий, если свойства люминофора и продукта не отличаются сильно — как это имеет место в нашем случае, — можно полагать, что бимолекулярные константы диффузионного тушения люминофора и его таутомера будут близки $k_{sv}^P \approx k_{sv}^N$. Тогда находим из формулы (13) относительное изменение констант переноса протона $k_+(Q)/k_+^0$, используя экспериментальные значения относительных интенсивностей I^{NP}/I_0^{NP} обеих полос в чистом растворителе и при введении в него тушителя, а также значения констант k_{sv}^N из таблицы. Отметим, что эти величины того же порядка, что и полученные в работе [23] для таутомерных форм некоторых производных 3-гидроксифлавона

Определенные таким образом величины $k_+(Q)/k_+^0$ приведены в таблицы и, как видно, они растут с температурой от 1.16 до 1.65 в диапазоне 20–80°C, что эквивалентно повышению в соответствующее число раз скорости переноса протона. До 50°C эта зависимость слаба, отношение составляет 1.3, затем резко возрастает до 1.6 и позднее с ростом T ведет себя как в режиме насыщения. Таким образом, можно из наших оценок полагать, что при нагревании раствора скорость переноса протона может возрастать, что должно, несомненно, учитываться при определении молекулярных параметров по сигналам двухполосной флуоресценции. Для молекул ЗГФ отношение $k_+(Q)/k_+^0$ существенно учитывать при температурах высших 40°C, а при температурах ~20°C можно для оценок пользоваться выражением (5).

Таким образом, выражение (2) с учетом влияния тушителя на скорость переноса протона должно выглядеть как

$$\frac{I_N}{I_P} = \frac{c_N v_N k_R^N p_{n2} \{k_R^P + k_{nR}^P + k_- + k_Q^P Q\}}{c_P v_P k_R^P (k_+^0 + k_+^Q Q)(p_{n2} + k_{n2})}. \quad (14)$$

Отметим, что все приведенные соотношения в работе записаны в общем виде для возбуждения фотореакции через произвольное синглетное состояние. Для их использования в случае стандартного возбуждения в основной полосе поглощения либо когда нет образования фотопродукта через высшее состояние необходимо полагать в них вероятность k_{n2} равной нулю.

Влияние энергии квантов возбуждения на перенос протона

Обсудим теперь свойства флуоресценции, полученные при возбуждении во второй синглетной полосе излучением с длиной волны 300 нм. Эти данные представлены в табл. Прежде всего обращает внимание тот факт, что в растворах без ТЕМРО интенсивность нормальной полосы с температурой не падает (кроме одной точки при 50°C), а растет на 50% при 80°C по отношению к температуре ~20°C. Это может быть связано с ростом вероятности безызлучательной интерконверсии p_{n2} (см. рис. 1). Тушитель устраняет это разгорание и наблюдается стабильное падение интенсивности с нагревом, однако эффект выражен заметно слабее, чем при возбуждении 340 нм.

Относительные интенсивности I_N/I_P растут гораздо быстрее как в чистом растворителе, так и в растворе с ТЕМРО от 0.02 до 0.07 и от 0.019 до 0.11 соответственно. Константы Штерна–Фольмера для голубой полосы флуоресценции заметно выше при этом возбуждении, чем в случае возбуждения в основной полосе, и растут от 61 до 249 М⁻¹ в том же температурном диапазоне. Скорость переноса протона с температурой, вычисленная, как и в предыдущем разделе, на основании формулы (11) и с учетом времен жизни при разных температурах (они не отличаются при изменении полосы поглощения) растет до 6.9 при 60°C, т.е. гораздо быстрее, чем в предыдущем случае. Влияние тушителя на константу переноса протона также значительнее, сначала оно плавно возрастает от 1.24 до 1.56 при 50°C, а затем растет резко до 3.5 при 80°C. Сравнение этих цифр с полученными при возбуждении свечения в основной полосе (таблица) позволяет заключить, что эти особенности связаны по крайней мере, с двумя основными факторами:

1) с повышенным тепловыделением в сольватах люминофора в результате безызлучательной релаксации между синглетными состояниями $S_2 \rightarrow S_1$ перед актом флуоресценции и переноса протона. Это выделение тепла составляет почти ~3400 см⁻¹, и почти в 17 раз превышает энергию теплового кванта при температуре ~20°C. Значительная часть этой энергии до акта флуоресцен-

ции не успевает рассосаться (время жизни нормальной формы 1 нс) и процессы тушения происходят в более разогретом сольвате, т.е. по иному, чем при более деликатном возбуждении в основной полосе поглощения;

2) возбуждение во второй полосе приводит к включению второго канала для переноса протона непосредственно с S_2 -состояния, как это следует из данных непосредственных экспериментов с пикосекундным разрешением свечения при различных возбуждениях, приведенных выше в данной работе на рис. 3 и 4. Разделение этих двух механизмов требует дополнительного обсуждения и расчетов.

Таким образом, получены экспериментально и проанализированы спектры двухполосной флуоресценции в растворе 3-гидроксифлавона в ацетонитриле, образующиеся при возбуждении в области S_1 - и S_2 -полос поглощения в температурном диапазоне 20–80°C. С помощью ранее полученного [19] выражения для относительных интенсивностей флуоресценции люминофора и его фотопродукта установлено, что нагревание раствора до 60°C приводит к росту скорости переноса протона в 1.24 раза при возбуждении в основной полосе и 6.9 раза во второй полосе поглощения 3ГФ. Введение тушителя сопровождается также заметным промотированием скорости переноса протона от 1.16 до 1.65 раза при возбуждении в основной полосе и от 1.24 до 3.5 раза для второй полосы в температурном диапазоне 20–80°C.

Мы полагаем, что проведенный в работе анализ касается большого круга первичных фотореакций, к которым относятся перераспределение электронной плотности (внутренний перенос электрона) в возбужденном состоянии, протолитические реакции, внутримолекулярный перенос протона (фототаумеризация), образование водородной связи, образование эксимеров и эксиплексов. В частности, полученные выводы непосредственно применимы и для других соединений, в которых наблюдается ВПП в возбужденном состоянии. Многие из них специально синтезированы и протестированы, как мультипараметрические сенсоры и обладают уникальными свойствами в определении полярности окружения, локальных электрических полей, детектирования одиночных молекул воды в мембранах и везикулах, различных свойств водородных связей [6–9].

Автор выражает благодарность Померанскому университету в Слупске за финансирование (проект BW / 8 / 1239 / 08) и Региональному центру кинетики люминесценции (Regional Centrum of Luminescence Kinetics) Гданьского университета за пикосекундные измерения и Р. Яворскому (R. Jaworski) за обработку данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haugland R.P.* Handbook of Fluorescent Probes and Research Products, 10th ed. Molecular Probes, Eugene, OR, 2003.
2. *Lakowicz J.* Principles of Fluorescent Spectroscopy, 3d edition, Springer. 2006. P. 954.
3. *Turro N.J.* Molecular Photochemistry / Ed. by W.A. Benjamin. L.: 1974. 286 p.
4. *Капинус Е.И.* Фотоника молекулярных комплексов. Киев: Наукова думка, 1988. С. 256.
5. *Valeur B.* Molecular Fluorescence. Principles and Applications. 4th Edition. Wiley-VCH, 2007. P. 387.
6. *Demchenko A.P.* // Analytical Biochemistry. 2005. V. 343. P. 1.
7. *Demchenko A.P., Klymchenko A.S., Pivovarenko V.G. et al.* // J. Fluorescence. 2003. V. 13. P. 291.
8. *Shynkar V.V., Mely Y., Dupoprail G. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 9522.
9. *Demchenko A.P.* Fundamental Photoprocesses and Inhomogeneous Broadening of Electronic Spectra of Organic Molecules // Ed. by V.I. Tomin. Slupsk: Wyd. PAP, 2006. P. 79.
10. *Maciejewski A., Demmer D.R., James D.R. et al.* // JACS. 1985. V. 107. P. 2831.
11. *Lorenc M., Maciejewski A., Ziolk M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 346. P. 224.
12. *Tomin V.I., Jaworski R.* // J. Mol. Struct. doi:10.1016/j.mol.struc.2008.11.012.
13. *Tomin V.I., Jaworski R.* // EPJ. Special Topics. May 2007. P. 123.
14. *de Klerk J. S., Szemik-Hojniak A., Ariese F., Gooijer C.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 5828.
15. *Lippert E., Rettig W., Bonacic-Koutecky V. et al.* Photo-physics of Internal Twisting, I. Prigogine and Stuard A. Rise, Ed. // Adv. Chem. Phys., 1987. V. 68. P. 1.
16. *Grabowsky Z.R., Rotkiewicz K., Rettig W.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 3899.
17. *Sengupta P.K., Kasha M.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. P. 382.
18. *Kasha M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 282. P. 2379.
19. *Томин В.И., Яворский Р.* // Опт. и спектроскопия. 2007. Т. 104. С. 45.
20. *Kubicki A., Bojarski P., Grinberg M., Sadownik M., Kuklinski B.* // Optics Communications. 2006. V. 263. P. 275.
21. *Schwartz B.J., Peteanu L.A., Harris C.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 3591.
22. *Ameer-Beg S., Ormson S.M., Brown R. et al.* // J. Phys. Chem. A 2001. V. 105. P. 3709.
23. *Tomin V.I., Oncul S., Smolarczyk G., Demchenko A.P.* // Chem. Phys. 2007. V. 342. P. 126.

ИНГИБИРОВАНИЕ β -ГАЛАКТОЗИДАЗ МОНО- И ДИСАХАРИДАМИ

© 2010 г. О. С. Пилипенко, Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай

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

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

Поступила в редакцию 16.10.2008 г.

Показано, что в реакции гидролиза модельного субстрата (2-нитрофенил- β -D-галактопиранозид) неконкурентными ингибиторами β -галактозидазы из *E. coli* являются моносахариды с разнонаправленным, как у D-глюкозы, положением гидроксильных заместителей у соседних углеродных атомов в фуранозном кольце – D-фруктоза и D-ксилоза; в случае грибных β -галактозидаз *P. canescens* и *A. oryzae* D-галактоза является более сильным конкурентным ингибитором ($K_i = 3.5$ и 7.0 мМ соответственно). Установлено, что константа ингибирования максимальна в случае наиболее активного фермента (*E. coli*) и минимальна для наименее активного (*P. canescens*).

β -Галактозидазы – ферменты, участвующие в углеводном обмене растений, микроорганизмов, животных и человека. Одна из функций β -галактозидаз в организме млекопитающих – гидролиз молочного сахара лактозы. Помимо гидролитической функции β -галактозидазы обладают также трансгликозидазной активностью и участвуют в синтезе олигосахаридов. Обе каталитические функции β -галактозидаз находят практическое применение, поэтому исследование влияния моно-, ди- и олигосахаридов на их каталитическую активность представляет большой интерес. В литературе имеются неоднозначные сведения о влиянии различных моносахаридов на гидролитическую активность β -галактозидаз. Так, например, D-галактоза (один из продуктов гидролиза лактозы), как правило, считается конкурентным ингибитором β -галактозидаз [1–4]. В то же время в некоторых исследованиях показано, что этот моносахарид не влияет на ферментативную активность β -галактозидазы [5, 6], или же он классифицирован как ингибитор смешанного типа [7]. D-глюкоза – второй продукт гидролиза лактозы – обычно не является ингибитором гидролазной активности β -галактозидаз [6, 8, 9], хотя отмечается и ее ингибирующее действие [1, 4, 5]. Данные о влиянии некоторых других моно- и дисахаридов (D-фруктоза, D-ксилоза, D-манноза, лактоза) на каталитическую активность β -галактозидаз также противоречивы [6,

10, 11]. В связи с этим задача настоящей работы – сравнить действие различных моно- и дисахаридов на β -галактозидазу из одного источника, а также действие одного и того же моносахарида на β -галактозидазы из различных источников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны бактериальный фермент из *Escherichia coli* (*E. coli*) и грибные β -галактозидазы *Penicillium canescens* (*P. canescens*) и *Aspergillus oryzae* (*A. oryzae*). Некоторые свойства исследованных β -галактозидаз приведены в табл. 1.

Исследования по ингибированию ферментов проводили при комнатной температуре в их pH-оптимуме активности, использовали 0.1 М фосфат-фосфатные (pH 7.5) и фосфат-цитратные (pH 4.5) буферные смеси. Для определения активности использовали синтетический субстрат (2-нитрофенил- β -D-галактопиранозид (o-НФГ)), окрашенный продукт гидролиза которого (2-нитрофенол) определяли колориметрически при $\lambda = 400$ нм. При определении активности грибных β -галактозидаз (кислая среда) перед колориметрированием для развития характерной окраски 2-нитрофенола к отобранной из реакционной смеси пробе добавляли 1 М раствор Na_2CO_3 . Концентрацию субстрата варьировали в пределах 0.05–1 мМ,

Таблица 1. Свойства исследованных β -галактозидаз

Источник фермента	Содержание белка, %	Оптимум pH	K_M , мМ	V , мкмоль/(мин мг белка)	V/K_M
Бактерии <i>E. coli</i> (Sigma)	80	7.5	0.1	15.0	150
Грибы <i>P. canescens</i> (Биотехника)	15	4.5	1.0	16.8	16.8
Грибы <i>A. oryzae</i> (Sigma)	10	4.5	1.6	62.8	39.3

а концентрации ингибиторов в следующих пределах: лактоза 0.25–1.25 мМ, галактоза 2.5–80 мМ, глюкоза 20–800 мМ, фруктоза 50–500 мМ, сахароза 50–300 мМ, ксилоза 100–300 мМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Самый распространенный тип ингибирования β -галактозидаз галактозой (продукт реакции гидролиза дисахарида) – конкурентное ингибирование. Наиболее простое объяснение этого типа ингибирования сводится к тому, что ингибитор связывается с тем же самым центром молекулы фермента, что и субстрат с образованием непродуктивного комплекса. Другими словами, субстрат и ингибитор конкурируют за один и тот же центр связывания, и, следовательно, может образоваться только один комплекс фермента с ингибитором – EI. Концентрация этого комплекса определяется истинной константой равновесия $K_i = [E]_0[I]/[EI]$, которую называют константой ингибирования.

Полное уравнение для стационарной скорости в случае простого конкурентного ингибирования имеет следующий вид:

$$v = \frac{V[S]}{K_M(1 + [I]/K_i) + [S]} \quad (1)$$

Здесь v – начальная скорость ферментативной реакции, $[S]$ и $[I]$ – соответственно концентрации субстрата и ингибитора, а V и K_M – максимальная скорость и константа Михаэлиса. Уравнение (1) можно записать как

$$v = V_{\text{эф}}[S]/(K_{M,\text{эф}} + [S]), \quad (2)$$

где $V_{\text{эф}}$ и $K_{M,\text{эф}}$ – эффективные значения параметров V и K_M , которые определяются следующими выражениями: $V_{\text{эф}} = V$, а $K_{M,\text{эф}} = K_M(1 + [I]/K_i)$. Влияние конкурентного ингибитора на скорость ферментативной реакции состоит в том, что он увеличивает K_M в $(1 + [I]/K_i)$ раз, уменьшает в то же число раз значение V/K_M и оставляет без изменения величину V , что и продемонстрировано на рис. 1 для случая ингибирования β -галактозидазы из *E. coli* галактозой и лактозой. Из рисунка видно, что линейные анаморфозы уравнения Михаэлиса–Ментен в присутствии различных начальных концентраций ингибитора пересекаются в одной точке на оси ординат, максимальная скорость (V) составляет 15 мкмоль (o -НФГ)/(мин мг белка). Эффективные значения константы Михаэлиса, как видно из рис. 1, увеличиваются с ростом концентрации конкурентного ингибитора – галактозы или лактозы. Аналогичные результаты получены и для грибных β -галактозидаз *P. canescens* и *A. oryzae*: галактоза является конкурентным ингибитором этих ферментов.

Поскольку величина V в уравнении Михаэлиса–Ментен не является фундаментальной харак-

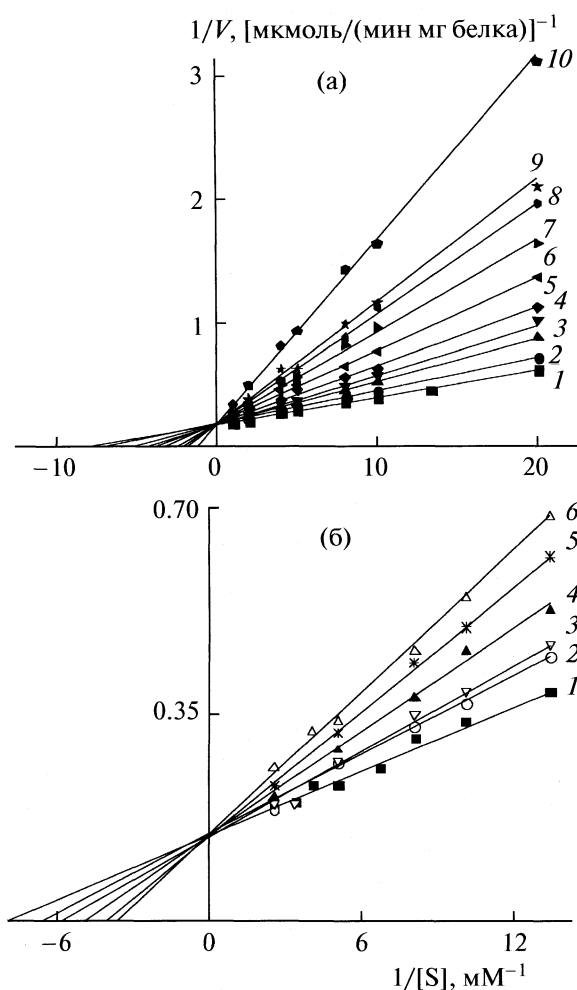


Рис. 1. Зависимости скорости гидролиза o -НФГ β -галактозидазой из *E. coli* в отсутствие (1) и в присутствии галактозы (а: 2–2.5, 3–5, 4–10, 5–15, 6–20, 7–30, 8–40, 9–50, 10–80 мМ), лактозы (б: 2–0.25, 3–0.50, 4–0.75, 5–1.0, 6–1.25 мМ) в координатах Лайнуивера–Берка. Конкурентное ингибирование.

теристикой фермента, так как зависит от его концентрации, то полезно использовать величину V/K_M , которая при низких концентрациях субстрата является константой скорости реакции $E + S \rightarrow E + P$. В случае ингибирования можно записать соотношение

$$\frac{V_{\text{эф}}}{K_{M,\text{эф}}} = \frac{V/K_M}{1 + [I]/K_i}, \quad (3)$$

используя которое легко получить численное значение константы конкурентного ингибирования.

Для исследованных бактериальной β -галактозидазы из *E. coli* и грибных β -галактозидаз из *A. oryzae* и *P. canescens* значения констант ингибирования составляют 14.0, 7.0 и 3.5 мМ соответственно. Сравнение величин V/K_M (табл. 1) показывает, что наиболее эффективным катализатором в реакции гидролиза модельного субстрата o -НФГ

Таблица 2. Тип ингибирования (I — конкурентный, II — неконкурентный, III — бесконкурентный) и значения констант ингибирования (K_i , мМ) β -галактозидазы из *E. coli* моно- и дисахаридами

Ингибитор	Тип ингибирования	K_i	Ингибитор	Тип ингибирования	K_i
Галактоза	I	14.0	Глюкоза	II	440
Лактоза	I	1.2	Ксилоза	II	525
Сахароза	III	80	Фруктоза	II	500

является β -галактозидаза из *E. coli*, а наименее — из *P. canescens*. Аналогичное изменение констант конкурентного ингибирования этих ферментов галактозой указывает на более высокое сродство конкурентного ингибитора галактозы к β -галактозидазе из *P. canescens* в ряду изученных ферментов.

В табл. 2 приведены результаты исследования ингибирующего воздействия различных моно- и дисахаридов на β -галактозидазу из *E. coli*.

Еще одним конкурентным ингибитором (см. рис. 1 и табл. 2) β -галактозидазы в реакции гидролиза *о*-НФГ является ее природный субстрат — лактоза, причем — наиболее сильным ($K_i = 1.2$ мМ). Второй продукт реакции гидролиза — D-глюкоза, как оказалось (рис. 2), — типичный неконкурентный ингибитор. Понятие “неконкурентное ингибирование” впервые было введено в ферментативную кинетику Михаэлисом и его сотрудниками для описания случая, когда ингибитор снижает каталитическую эффективность фермента (V), но не оказывает влияния на связывание субстрата. Этот тип ингибирования значительно менее распространен, чем конкурентное ингибирование. В простейшем случае выполняются следующие соотношения:

$$V_{\text{эф}} = \frac{V}{1 + [I]/K_i}, \quad (4)$$

$$K_{M, \text{эф}} = K_M, \quad (5)$$

$$\frac{V_{\text{эф}}}{K_{M, \text{эф}}} = \frac{V/K_M}{1 + [I]/K_i}. \quad (6)$$

Данные рис. 2 представляют собой убедительную иллюстрацию неконкурентного типа ингибирования β -галактозидазы из *E. coli* моносахаридами — глюкозой, фруктозой и ксилозой. Вычисленные из этих данных значения константы ингибирования достаточно велики (0.44, 0.53 и 0.50 соответственно) и мало отличаются друг от друга. Механизм неконкурентного ингибирования представить достаточно сложно, поскольку он предполагает, что ингибитор снижает каталитическую активность фермента, но не влияет на связывание субстрата. Можно допустить, что моносахариды практически в равной мере изменяют микроокружение в области активного центра β -галактозидазы в результате неспецифического связывания в аллостерическом центре.

Рассмотрим возможные причины различия в механизмах ингибирования β -галактозидазы исследованными моносахаридами. Гексозы (D-глюкоза и D-галактоза) образуют пространственную структуру в виде шестичленного кольца — пиранозы (рис. 3). Гидроксильные заместители у C3—C4-связи в пиранозном кольце D-глюкозы разнонаправлены, а у D-галактозы — однонаправлены. Это единственное различие в структуре моносахаридов, по-видимому, и определяет их связь с ферментом в активном центре для D-галактозы или аллостерическом — для D-глюкозы. Следствием такого связывания является различие в механизме ингибирования β -галактозидазы — конкурентный для D-галактозы и неконкурентный в случае для D-глюкозы.

Можно допустить, что неконкурентные ингибиторы — моносахариды: D-глюкоза, D-фруктоза и D-ксилоза — практически в равной мере изменяют микроокружение в области активного центра β -галактозидазы в результате неспецифического связывания в аллостерическом центре. Если верно утверждение, что разнонаправленные гидроксильные заместители у C3—C4-связи в пиранозном кольце D-глюкозы ответственны за связывание в аллостерическом центре β -галактозидазы, то у фруктозы в фуранозном кольце гидроксильные заместители у C3—C4-связи также разнонаправлены (см. рис. 3), что может быть причиной связывания ее в аллостерическом центре фермента при осуществлении неконкурентного ингибирования. Неконкурентный ингибитор D-ксилоза в фуранозном кольце имеет аналогичную структуру у C2—C3-связи при идентичности расположения ОН-групп у других углеродов (рис. 3). Эти данные позволяют сделать вывод о том, что неконкурентные ингибиторы могут быть не только в пиранозной (D-глюкоза), но и в фуранозной форме (D-фруктоза и D-ксилоза).

Согласно [10], моносахариды в фуранозной форме могут быть также эффективными конкурентными ингибиторами β -галактозидаз. Так, например, L-рибоза в фуранозной форме (рис. 3) — сильный конкурентный ингибитор β -галактозидазы из *E. coli*, имеющий конфигурацию гидроксильных заместителей у C2—C3-связи, однонаправленную вверх и аналогичную конфигурации гидроксильных заместителей у C3—C4-связи D-галактозы. Аналогична

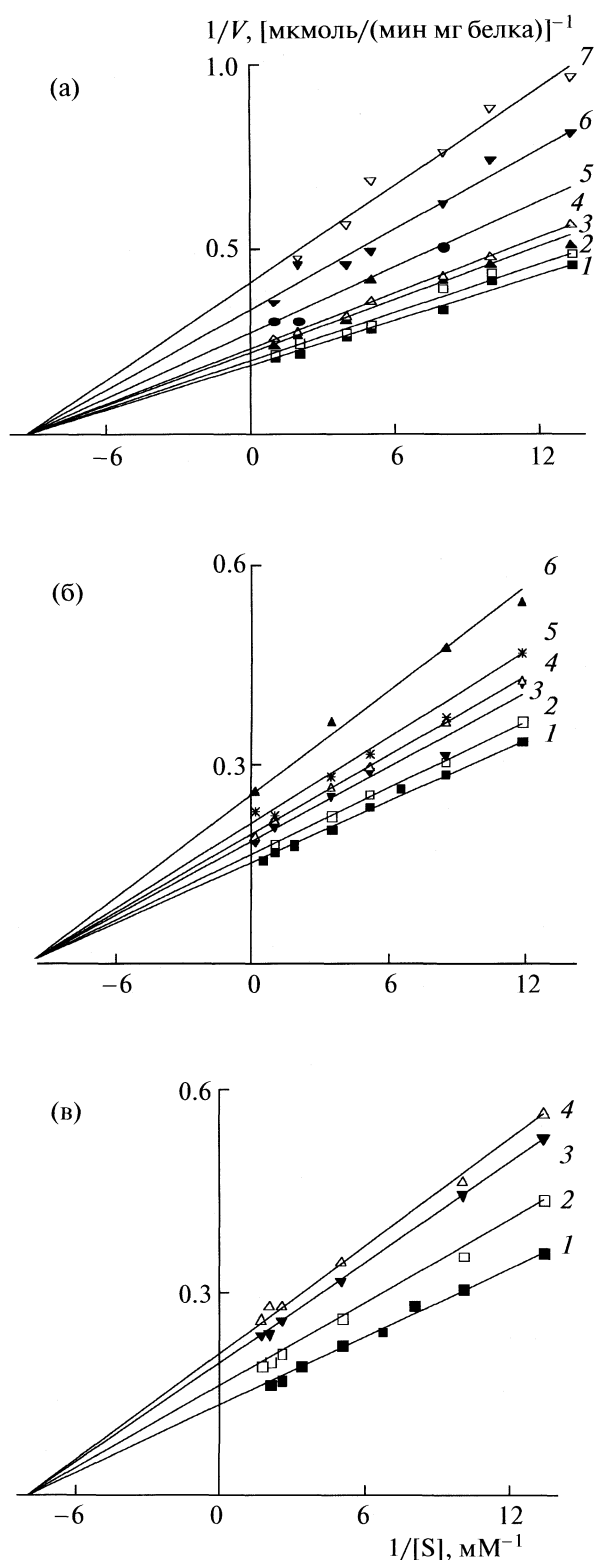


Рис. 2. Зависимости скорости гидролиза *o*-НФГ β -галактозидазой из *E. coli* в отсутствие (1) и в присутствии глюкозы (а: 2 – 0.02, 3 – 0.05, 4 – 0.10, 5 – 0.20, 6 – 0.40, 7 – 0.80 М), фруктозы (б: 2 – 0.05, 3 – 0.10, 4 – 0.15, 5 – 0.25, 6 – 0.50 М), ксилозы (в: 2 – 0.10, 3 – 0.20, 4 – 0.30 М) в координатах Лайнуивера–Берка. Неконкурентное ингибирование.

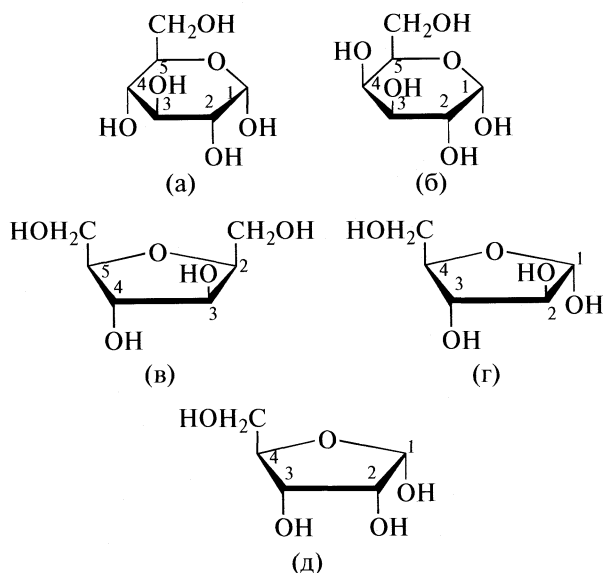


Рис. 3. Структуры моносахаридов – ингибиторов β -галактозидазы; пиранозы: а – глюкоза, б – галактоза; фуранозы: в – фруктоза, г – ксилоза, д – рибоза.

структура D-ликсозы, которая в фуранозной форме также напоминает D-галактозу и является значительно более сильным конкурентным ингибитором, чем можно было бы предположить [10].

Наиболее сильный ингибитор β -галактозидазы из *E. coli* – дисахарид лактоза – ее природный субстрат, который конкурирует с модельным субстратом *o*-НФГ за каталитический центр. Это – типичный случай конкурентного ингибирования с константой ингибирования 1.2 мМ, т.е. лактоза, как и следовало ожидать, имеет высокое сродство к активному центру β -галактозидазы. Второй исследованный в данной работе дисахарид – сахароза. Как показано на рис. 4 линейные анаморфозы уравнения Михаэлиса–Ментен в присутствии различных начальных концентраций сахарозы имеют вид параллельных прямых. Этот случай в литературе получил неудачное название “бесконкурентное ингибирование”. Для него характерно то, что величины V и K_M изменяются в одинаковой степени, и поэтому отношение V/K_M остается неизменным:

$$V_{\text{эф}} = \frac{V}{1 + [I]/K_i}, \quad (7)$$

$$K_{M, \text{эф}} = \frac{K_M}{1 + [I]/K_i}, \quad (8)$$

$$\frac{V_{\text{эф}}}{K_{M, \text{эф}}} = \frac{V}{K_M}. \quad (9)$$

Бесконкурентное ингибирование происходит, например, при условии, что комплекс свободного фермента с ингибитором EI не образуется вообще, а связывание ингибитора осуществляется

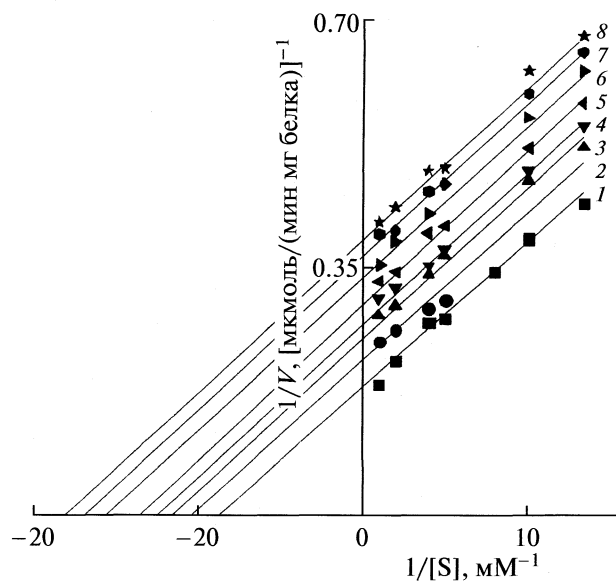


Рис. 4. Зависимости скорости гидролиза *о*-НФГ β -галактозидазой из *E. coli* в отсутствие (1) и в присутствии сахарозы (2 – 0.05, 3 – 0.075, 4 – 0.1, 5 – 0.15, 6 – 0.20, 7 – 0.35, 8 – 0.30 М) в координатах Лайнуивера–Берка. Бесконкурентное ингибирование.

только фермент-субстратным комплексом ES по схеме $ES + I \rightarrow EIS$. Константа ингибирования β -галактозидазы из *E. coli* сахарозой равна 80 мМ, т.е. сродство этого дисахарида к активному центру

β -галактозидазы из *E. coli* в 70 раз меньше сродства природного субстрата (лактозы) и кроме того они имеют разный механизм связывания с ферментом – конкурентный и бесконкурентный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen K.-C., Houngh Y.-J., Alvin C.L. //Enzyme Microb. Technol. 1985. V. 7. P. 510.
2. Leparou S., Padrines M., Placier G., Colas B. //Biochim. Biophys. Acta. 1997. V. 1336. № 3. P. 522.
3. Ladero M., Santos A., Garcia J.L. et al. //Enzyme and Microbial Technology. 2002. V. 30. P. 392.
4. Nakkharat P., Haltrich D. //Appl. Biochem. and Biotechnology. 2006. V. 129. P. 215.
5. Distler J.J., Jourdian G.W. //J. Biol.Chem. 1973. V. 248. № 19. P. 772.
6. Hsu C.-A., Yu R.-C., Chou C.-C. //World J. Microbiology and Biotechnology. 2006. V. 22. № 4. P. 355.
7. Ladero M., Santos A., Garcia J.L., Garcia-Ochoa F. //Enzyme Microb. Technol. 2001. V. 29. P. 181.
8. Santos A., Ladero M., Garcia-Ochoa F. // Ibid. 1998. V. 22. P. 558.
9. Ladero M., Santos A., Garcia-Ochoa F. // Ibid. 2000. V. 27 № 8. P. 583.
10. Huber R.E., Brockbank R.L. //Biochemistry. 1987. V. 26. № 6. P. 1526.
11. Prasanna V., Prabha T.N., Tharanathan R.N. // J. Sci. Food and Agriculture. 2005. V. 85. № 5. P. 797.

УДК: 547.962.9, 536.628.3

УВЕЛИЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СКЛЕРАЛЬНОГО КОЛЛАГЕНА В ХОДЕ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ ТРЕОЗОЙ IN VITRO

© 2010 г. Н. А. Данилов*, Н. Ю. Игнатьева*, Е. Н. Иомдина**, Т. Е. Гроховская*,
М. В. Обрезкова*, Г. Н. Руденская*, В. В. Лунин*

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

**Московский научно-исследовательский институт глазных болезней им. Гельмгольца

E-mail: danilovchem@mail.ru, nyu@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 20.01.2009 г.

Проведено систематическое изучение изменений физико-химических характеристик коллагена склеры в ходе гликозилирования треозой, включая зависимость их изменения от времени поперечного сшивания. Показано, что гликозилирование треозой приводит к значительному увеличению термической, протеолитической и биомеханической стабильности коллагена в тканях склеры. Установлено, что этот подход может быть использован для стабилизации склерального коллагена. Обнаруженная фракция коллагена с пониженной температурой денатурации, является, по-видимому, интермедиатом в ходе реакции гликозилирования треозой. Сделан вывод, что наиболее вероятной причиной ее возникновения является удлинение боковых цепей аминокислотных остатков в белке на начальных стадиях.

Коллаген является основным белком соединительных тканей, и его состояние, зависящее от степени сшивания, способа укладки в фибриллы и волокна, определяет важнейшие опорно-механические функции этих тканей [1, 2]. В результате возрастных и патологических изменений состояние коллагена в тканях меняется, что приводит к отклонению механических характеристик от оптимальных и, как следствие, нарушению функционирования тканей. В настоящее время активно разрабатывается ряд подходов, изменяющих состояние коллагена в сторону нормализации механических свойств обработанной ткани и/или остановки ее дальнейшей деградации. Один из таких подходов основан на укреплении трехмерной сетки коллагена в ткани роговицы путем поперечного сшивания, инициированного ультрафиолетовым облучением в присутствии фотосенсибилизатора – рибофлавина [3, 4].

Известно, что при прогрессирующей миопии, являющейся одним из наиболее распространенных заболеваний глаза, происходят изменения в коллагеновых структурах склеры, в том числе снижение уровня поперечной связанности коллагена, дезорганизация упаковки фибрилл и волокон, уменьшение среднего диаметра поперечного сечения фибрилл, повышение доли растворимого коллагена и понижение устойчивости к действию протеолитических ферментов, что приводит к прогрессирующей деформации склеральной оболочки, ее патологическому растяжению и необратимому снижению зрительных функций [5, 6]. Перспективным методом нехирургическо-

го укрепления склеральной ткани, т.е. повышения ее механической и ферментативной стабильности, является формирование поперечных сшивок в коллагеновом волокне под действием бифункциональных агентов, каковыми могут являться простые сахара. Эти соединения малотоксичны и не требуют жесткого физического воздействия. В частности, проведены исследования (in vivo и in vitro) изменений физико-химических и механических свойств склеры при обработке этой ткани глицериновым альдегидом, обладающим высокой сшивающей способностью [7, 8]. Представляется целесообразным изучить возможности применения других, менее активных и безопасных соединений, таких, как четырехатомные сахара (треоза) для целенаправленного изменения состояния коллагена в тканях.

Цель работы – сравнительное исследование механического, термического и деградационного поведения коллагена в склере глаза кролика в ходе обработки треозой in vitro. Представляется интересным проверить применимость классического физико-химического подхода для выбора оптимального решения актуальных проблем современной медицины.

Для исследования изменения состояния коллагена в склере в ходе обработки треозой in vitro в качестве характеристик состояния выбраны термодинамические и механические параметры, а также ферментативная устойчивость. В качестве аналитического параметра использовали спектральные характеристики флуоресценции.

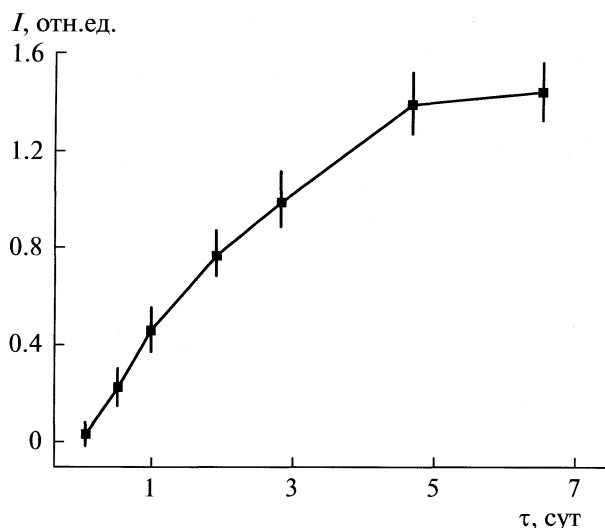


Рис. 1. Интенсивность флуоресценции ($\lambda_{\text{ex}} = 328$ нм) папаинового раствора коллагена склеры (I) как функция времени сшивания (τ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы склеры получены от глаз 9–10 месячных кроликов, выведенных из экспериментов, не связанных с данной работой. Склеральные оболочки глаз ($n = 20$) девяти месячных кроликов лиофильно высушивали. Для биомеханических исследований вырезали стандартные образцы размером 12×4 мм. Остальная ткань была нарезана на фрагменты массой 3–12 мг, которые перемешивали случайным образом и использовали для других исследований в рамках данной работы.

Инкубация образцов проводилась при 37°C в 0.1 М растворе треозы (ТР; Sigma) в инкубационном буфере (рН 7.4) в течение 0.5, 1, 2, 3, 5 и 7 суток.

Измерения спектральных характеристик образцы склеры проводили согласно [7] в диапазоне 340–700 нм в режиме автосканирования с шагом 1 нм при длинах волн возбуждающего излучения $\lambda_{\text{ex}} = 328, 340, 350$ и 370 нм, получая нормированную на массу коллагена интенсивность флуоресценции (НИФ). Влияния рН на положение максимума эмиссии определяли в отдельном эксперименте для значений рН: 1 (0.1 М HCl), 4 (ацетатный буфер), 11 (0.1 М карбонат натрия Na_2CO_3) и 14 (1 М гидроксид натрия NaOH).

Механические измерения проводились согласно [7]. Кривые напряжение–деформация, полученные в ходе экспериментов, обработаны с помощью оригинального программного обеспечения. Для каждого образца получены значения модуля Юнга (Е).

Термический анализ образцов массой 6–12 мг проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии [7]. После снятия термо-

грамм образцы помещали в 0.1% раствор трипсина (Sigma, T4799) в инкубационном буфере при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ на 1 сутки.

Тестирование ферментативной устойчивости проводили с помощью препарата “Морикраза” в течение 72 ч [7]. Изменения массы частично деградировавших образцов выражали в процентах от начальной массы. Все измерения проводились не менее 4 раз. Результаты представляли как средние значения со стандартным отклонением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаруженная слабая флуоресценция в несшитых образцах, может быть связана с наличием в тканях продуктов неферментного гликозилирования, образующихся при жизни [9]. Спектр эмиссии папаинового раствора гликированных образцов представлял собой единственный широкий пик с шириной ~ 100 нм. Положение максимума испускания (λ_{em}) линейно зависело от величины λ_{ex}

$$\lambda_{\text{em}} = 1.052\lambda_{\text{ex}} + 52.814 \quad (R^2 = 0.99422).$$

Такое явление характерно для смеси флуорофоров, когда λ_{em} изменяется при смене λ_{ex} , поскольку возбуждаются различные компоненты смеси [10, 11]. Аналогичный сдвиг λ_{em} наблюдается, если флуоресцирующая структура находится в физико-химически различных микроокружениях, обусловленных неоднородностью в системе водородных связей, вариациями в полярности и других характеристиках. Очевидно, что исследуемый раствор содержит большой набор фрагментов макромолекул коллагена, в каждом из которых флуоресцирующая группировка будет иметь свое уникальное микроокружение.

Максимум интенсивности для $\lambda_{\text{ex}} = 328$ нм приходится на $\lambda_{\text{em}} = 398$ нм, что коррелирует с флуоресцентными характеристиками треоидина, получаемым инкубацией N-ацетиллизина и треозы в буферном растворе ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 328/402$ нм) [12]. Поскольку коллаген содержит значительную долю свободных боковых аминокислот остатков лизина (~ 3 –4 мол. %) [13], флуоресцентные структуры подобного типа должны образовываться и в ходе инкубации коллагена в треозе. При изменении рН от 1 до 14 вид спектральных кривых изменялся мало, что характерно для треоидина [12]. Это дает основание утверждать, что при гликозилировании треозой ткани склеры образуется треоидин. Сложная структура треоидина свидетельствует о том, что он образуется в результате длинной последовательности реакций. Так как в образовании треоидина участвуют аминокислоты двух остатков лизина, то это соединение потенциально может являться поперечной сшивкой. Зависимость НИФ от времени сшивания изображена на рис. 1. При больших временах гликозилирования ско-

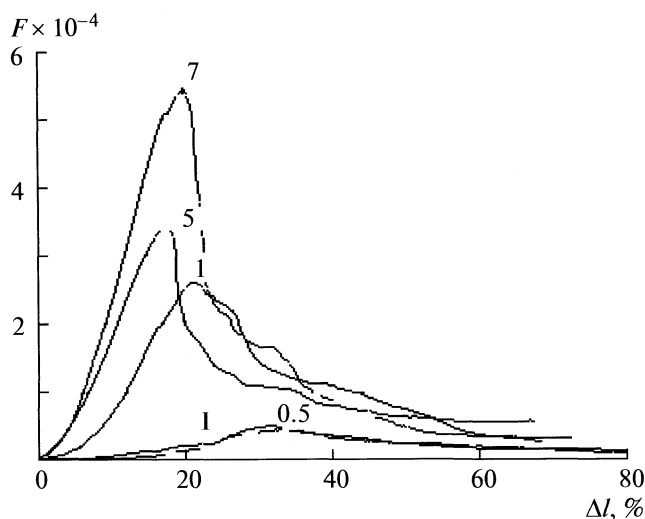


Рис. 2. Кривые напряжение (F) — деформация (Δl) для интактных (I) и некоторых сшитых образцов; цифры у кривых — время, сутки.

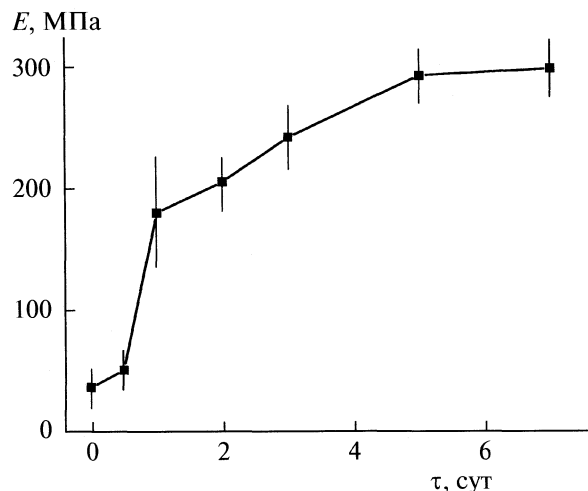


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга от времени обработки треозой (τ).

рость реакции образования флуорофоров постепенно уменьшается, что связано с насыщением сайтов гликозилирования в ткани.

Кривая “напряжение—деформация” (рис. 2) может быть условно разделена на три участка [5]. На начальном участке с увеличением деформации напряжение изменяется по экспоненциальному закону, это соответствует физиологическому диапазону работы мягких тканей [1]. Считается, что такой вид зависимости связан с распрямлением гофрированной структуры коллагеновых волокон. На втором участке эта зависимость почти линейна, на нем определяется модуль Юнга. С увеличением деформации зависимость становится нелинейной (третий участок), и далее наступает разрушение тестируемого образца.

В сшитых образцах наблюдается постепенное увеличение модуля Юнга вплоть до шестикратного роста относительно несшитых образцов (рис. 3). Это позволяет сделать вывод о преимущественной локализации сформированных поперечных сшивок на уровне микрофибрилл коллагена [14–16].

В нашей предыдущей работе с химически более активным глицеральдегидом модуль Юнга и прочность возрастали к концу сшивания в меньшей степени (в 4–5 раз) [7]. Известно, что применение сшивающих агентов, имеющих несколько гидроксильных групп, приводит к дополнительному увеличению модуля Юнга и прочности из-за образования водородных связей [17]. Продукты взаимодействия треозы с коллагеном могут содержать большее число гидроксильных групп, нежели продукты реакции коллагена с глицериновым альдегидом, что может объяснить большее изменение упруго-прочностных характеристик.

Отметим сокращение начального участка кривой “напряжение—деформация” для сшитых образцов склеры. При сшивании ткани перикарда глутаровым альдегидом [15, 17] и дженепином [16, 17] наблюдались противоположные эффекты, а именно, рост деформации на начальных участках кривых. Это объяснялось усадкой ткани и увеличением гофрированности фибриллярной сетки в ходе сшивания высокоактивными агентами [15]. В случае использования треозы усадки ткани визуально не отмечалось, а первый участок оказывался меньше (рис. 2). Это можно связать с меньшей химической активностью треозы и меньшей плотностью образуемой сетки поперечных сшивок, чем в случае вышеупомянутых агентов. Помимо всего прочего, разные сшивающие агенты приводят к разным типам сшивок, по-разному влияющих на изменение параметров обработанной ткани. Поэтому некорректно связывать большие значения параметров стабильности с большей плотностью сшивания при сравнении различных сшивающих агентов. В литературе это иллюстрируется обычно на примере изменения температуры денатурации [17, 18], но очевидно, это справедливо и для других наблюдаемых параметров.

Зависимость остатка массы деградированных “Морикразой” образцов от времени поперечного сшивания треозой приведена на рис. 4. Начиная от времени обработки 1 сутки включительно, был отмечен быстрый рост протеолитической устойчивости, и после сшивания в течение 5–7 суток образцы практически не подвергались протеолитическому расщеплению. Это явление обусловлено изменением сайтов связывания ферментов с субстратом, стерическими затруднениями и увеличением плотности фибрилл в матриксе. Анало-

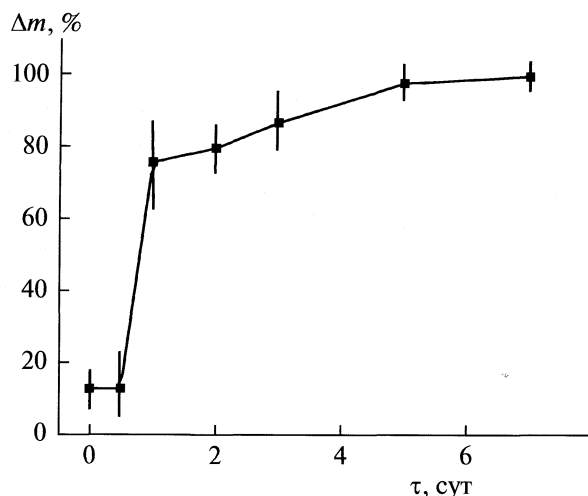


Рис. 4. Зависимость протеолитической устойчивости от времени обработки трезой.

гичный эффект наблюдался ранее в случае глицеинового альдегида [7]. Высокая устойчивость к протеолизу означает длительное закрепление эффекта, так как сшитый трезой коллаген будет гораздо медленнее замещаться на вновь синтезированный. Это особенно важно, так как при миопии скорость этого процесса значительно выше по сравнению со здоровой тканью [5].

На ДСК-термограммах образцов наблюдался переход, отвечающий многостадийному эндотермическому процессу с суммарным тепловым эффектом 57 ± 5 Дж/г коллагена, что соответствует ΔH_d этого белка [19]. Прогретые образцы растворялись под действием трипсина при 25°C за 24 ча-

са. Это показывает, что даже в образцах с максимальной степенью сшивания коллаген полностью денатурирует при нагревании в ячейке калориметра [3]. Таким образом, наблюдаемый эффект однозначно связан с тепловой денатурацией коллагена.

На кривой плавления коллагена в контрольных образцах склеры к главному пику P0 с температурой $68.4 \pm 1^\circ\text{C}$ примыкает явно выраженное высокотемпературное плечо P1 (рис. 5, кривая 1). После вычитания базовой линии эндотерма может быть аппроксимирована суммой двух функций Гаусса (рис. 5, кривая 2). Сложный характер эндотерма указывает на существование в образце нескольких фракций коллагена с разной термостабильностью и воспроизводит особенности самой коллагеновой структуры [20]. Считается, что высокотемпературный пик соответствует плавлению той части коллагена, макромолекулы которой сшиты не только на терминальных концах, но и через азотсодержащие группы боковых цепей аминокислотных остатков, входящих в тройную спираль [21–24]. Последние (сшивки) образуются в результате последовательности реакций с участием альдольной формы простых сахаров и короткоцепных продуктов (C2–C4) их радикально-окислительной деструкции [25]. Вклад этой фракции коллагена увеличивался с возрастом [22, 23]. Отличная от нуля флуоресценция в контрольных образцах коррелирует с наличием высокотемпературного пика.

Эндотермы образцов со временами сшивания от 1 суток также хорошо аппроксимировались суммой двух функций Гаусса (рис. 6). Однако наблюдался устойчивый сдвиг P0 и P1 в область бо-

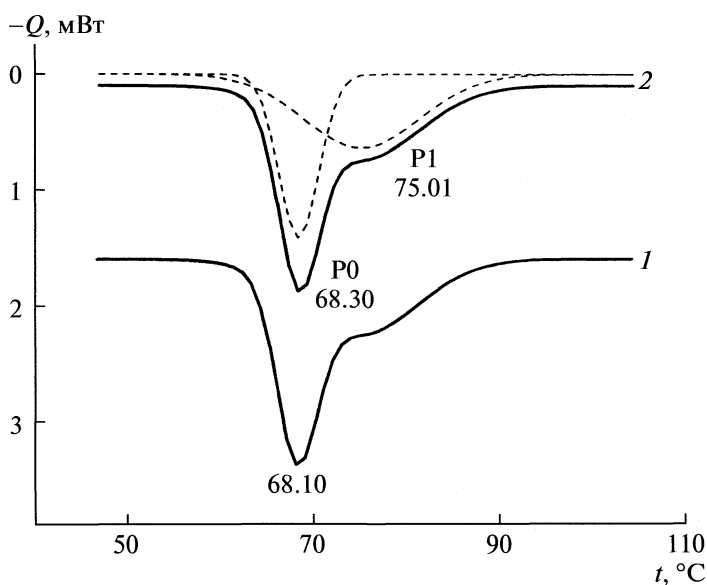


Рис. 5. Типичная ДСК-термограмма intactного образца склеры (1). Аппроксимация кривой двумя функциями Гаусса (2); Q – разностной тепловой поток.

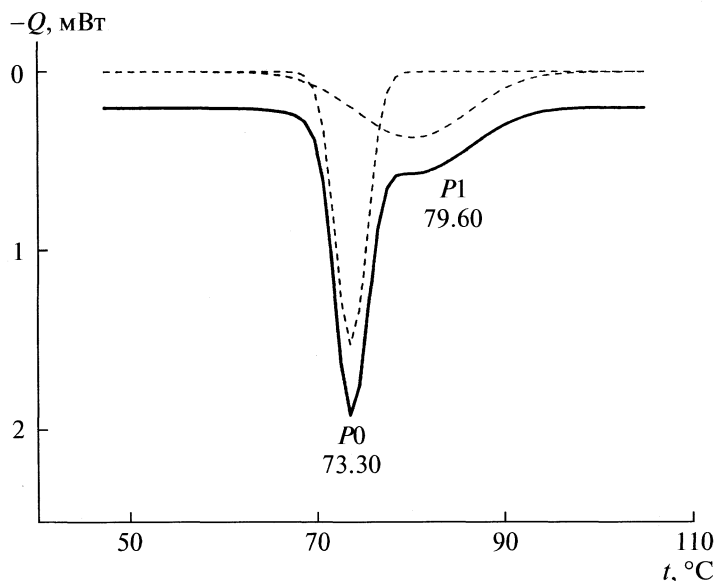


Рис. 6. Типичная ДСК-термограмма для образца с временем сшивания 2 сут. Аналогичные денатурационные кривые наблюдались для образцов с временами сшивания 1, 3 и 5 суток.

лее высоких температур с ростом времени обработки. При сшивании в течение 3 суток средняя температура P1 достигла значения $80 \pm 1^\circ\text{C}$, затем ее рост прекращался, а температура P0 продолжала возрастать вплоть до слияния P0 и P1. Для образцов со временем сшивания 7 суток наблюдался только один пик. Видимо, раннее прекращение возрастания температуры пика P1 связано с насыщением сайтов гликозилирования в этой фракции коллагена, значительная часть из которых уже занята. Зависимости температуры максимума пиков P0 и P1 от времени сшивания приведены на рис. 7.

Температура денатурации, являясь мерой стабильности коллагенсодержащего материала, оказывается исключительно чувствительной к уровню поперечной связанности [26, 27]. Увеличение T_d с ростом количества сшивок имеет термодинамическое обоснование. Первая причина – сохранение сетчатой структуры в расплаве полимера, в результате чего происходит уменьшение конфигурационной энтропии расплавленной формы полимера и уменьшение энтропии плавления (ΔS_d) [26]. Кроме того концентрации полимера в расплаве возрастает [19]. Таким образом, рост T_d коллагена в склере после ее обработки трезой однозначно свидетельствует о повышении уровня поперечной связанности.

Для образцов с временем сшивания 12 ч наблюдался интересный эффект: в некоторых случаях ($n = 3$) возникал дополнительный пик (P2) с температурой максимума, меньшей температуры максимума пика P0 (рис. 8, кривая I), при этом температура P0 оставалась неизменной. В других случаях ($n = 4$) пик P0 целиком сдвигался в более

низкотемпературную область (рис. 8, кривая 2). Среднее значение максимума температуры пика P1 практически не изменялось. При этом биомеханические характеристики и протеолитическая устойчивость сохранялись на уровне контрольных образцов. Изменения этих характеристик наблюдались одновременно с возрастанием T_d для обеих фракций коллагена для образцов со временем гликозилирования более 1 суток. Это означает, что за 12 ч гликозилирования образование сшивок не происходит в достаточной степени, несмотря на возросшее значение интенсивности

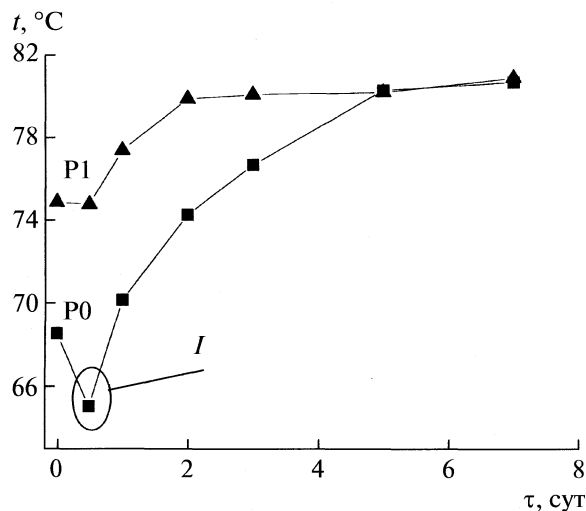


Рис. 7. Зависимость температуры пиков P0 и P1 от времени обработки трезой; I – особая область с разнообразием термограмм.

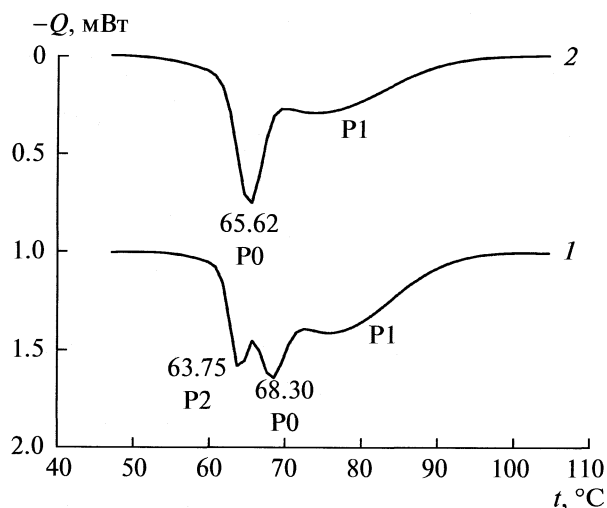


Рис. 8. Термограммы для образцов со временем обработки 12 часов. Обозначения см. текст.

флуоресценции (рис. 1). Однако способностью к флуоресценции обладают и другие продукты гликозилирования, не являющиеся поперечными сшивками.

Эффект понижения T_d коллагена наблюдался ранее в случае обработки коллагена агентами, удлиняющими боковые цепи аминокислотных остатков белка без образования поперечных сшивок между макромолекулами [15, 28–31]. Такое явление аналогично снижению температуры плавления линейных полимеров при удлинении боковых цепей [28, 29, 32]. Это приводит, во-первых, к увеличению энтропии случайного клубка в расплаве за счет появления вращений вокруг новых одинарных связей. Во-вторых, появление дополнительной объемной группы на конце боковой цепи может частично нарушать целостность тройной спирали и, как следствие, кристаллическую молекулярную упаковку в фибриллах [15, 28, 29, 31]. В-третьих, возможно изменение зарядового профиля молекулы и сетки водородных связей [31].

Суммарное действие этих факторов и приводит к наблюдаемому понижению T_d модифицированного таким образом коллагена. Очевидно, что действие сшивающих агентов может приводить к этому эффекту на стадии начального присоединения. Эффект может усиливаться за счет образования конечных бесшивочных модификаций реакционноспособных групп боковых цепей. Поэтому, по крайней мере, на промежуточных стадиях реакции, когда стабилизирующие структуру поперечные сшивки еще не образовались, снижение T_d неудивительно.

В предыдущей работе мы уже наблюдали появление дополнительного пика на ранних стадиях реакции в случае использования в качестве сшивающего агента гомолога треозы — глицеринового альдегида [7]. Возникновение нескольких фракций мы объясняли медленной диффузией реагента в толщу образца или в тело фибрилл и связанным с этим неравномерным изменением свойств разных участков образца или фибрилл.

Разницу ДСК кривых образцов, гликозилированных треозой в течение 12 ч, можно объяснить и разбросом физико-химических свойств как по объему образца, так и по склере в целом. Это может приводить к неравномерности протекания реакции для разных образцов. Такая неравномерность будет несущественной при больших временах сшивания, однако на малых временах сшивания она должна играть значительную роль. Диффузия в толщу образца или фибрилл однозначно несущественна, поскольку время диффузии через склеру для низкомолекулярных компонентов ($M < 1$ кДа) мало. Известно, что диффузия внутрь изолированных коллагеновых фибрилл происходит за время ~ 10 мин, а в склере кролика толщиной 1 мм за время порядка 20 мин ($d \sim 10^{-4}$ см/с) [33, 34]. Видимо, и в случае с глицеральдегидом появление нескольких фракций корректнее было связывать с разбросом параметров разных участков одного и того же образца или фибриллы, а не только и не столько с диффузией.

Отметим, что дифференциальная сканирующая калориметрия обладает очень важным преимуществом перед всеми другими видами примененных в данной работе методов анализа: термический анализ способен идентифицировать различные фракции коллагена в образце и их стабильность. Другие использованные нами методы анализа характеризуют ткань суммарно, не позволяя идентифицировать отдельные фракции и их свойства.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (код проекта № 02-07-00749а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silver F.H., Kato Y.P., Ohno M., Wasserman A.J. // J. Long Term Eff. Med. Implants. 1992. V. 2. P. 165.
2. Parry A.D. // Biophys. Chem. 1988. V. 29. P. 195.
3. Spoerl E., Wollensak G., Seiler T. // Cur. Eye Res. 2004. V. 29. P. 35.
4. Wollensak G. // Cur. Opin. Ophthalmol. 2006. V. 17. P. 356.
5. Иомдина Е.Н. Биомеханика склеральной оболочки глаза при миопии: диагностика нарушений и их экспериментальная коррекция: Дис. ... докт. биол. наук. М.: 2000. 360 с.
6. Wollensak G., Spoerl E. // J. Cataract. Refract. Surg. 2004. V. 30. P. 689.
7. Danilov N.A., Ignatieva N. Yu., Iomdina E.N. et al. // Biochim. Biophys. Acta. 2008. V. 1780. P. 764.

8. Wollensak G., Iomdina E. // J. Cataract. Refract. Surg. 2008. V. 34. № 4. P. 651.
9. Melling M., Reihnsner R., Pfeiler W. et al. // Anat. Rec. 1999. V. 255. P. 401.
10. Kessel L., Kalinin S., Nagaraj R.H. et al. // Photochem. Photobiol. 2002. V. 76. P. 549.
11. Лаврик Н.Л. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. С. 751.
12. Prabhakaram M., Cheng Q., Feather M., Ortwerth B. // Amino Acids. 1997. V. 12. P. 225.
13. Gasteiger E., Gattiker A., Hoogland C. et al. // Nucleic Acid Res. 2003. V. 31. P. 3784.
14. Николаева Т.И., Тиктопуло Е.И., Ильясова Е.Н., Кузнецова С.М. // Биофизика. 2007. Т. 52. № 3. С. 899.
15. Zeeman R., Dijkstra P.J., van Wachem P.B. et al. // Bio-materials. 1999. V. 20. P. 921.
16. Sung H.W., Chang W.H., Ma C.Y., Lee M.H. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2003. V. 64. P. 427.
17. Sung H.W., Chang Y., Chiu C.T. et al. // Inc. J. Biomed. Mater. Res. 1999. V. 47. P. 116.
18. Sung H.W., Huang R.N., Huang L.L.H. et al. // Ibid. 1998. V. 42. P. 560.
19. Miles C.A., Ghelashvili M. // Biophys. J. 1999. V. 76. P. 3243.
20. Wallace D.G., Condell R.A., Donovan J.W. et al. // Biopolymers. 1986. V. 25. P. 1875.
21. Kronick P., Maleeff B.Y., Carroll R. // Connective Tissue Res. 1998. V. 18. P.123.
22. Le Lous M., Flandin F., Herbage D., Allain J.C. // Biochem. Biophys. Acta. 1982. V. 717. P. 295.
23. Flandin F., Buffevant C., Herbage D. // Biochem. Biophys. Acta. 1984. V. 791. P. 205.
24. Игнатьева Н.Ю., Аверкиев С.В., Иомдина Е.Н. и др. // Биофизика. 2007. Т. 52. С. 324.
25. Bailey A.J. // Mech. Ag. Dev. 2001. V. 122. P. 735
26. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Л.: Химия, 1966. 366 с.
27. Krag S., Danielsen C.C., Andreassen T.T. // Cur. Eye Res. 1998. V. 17. P. 470.
28. Tu R., Shen S.H., Lin D. et al. // J. Biomed. Mater. Res. 1994. V. 28. P. 677.
29. Sung H.W., Hsu C.S., Wang S.P., Hsu H.L. // J. Biomed. Mater. Res. 1997. V. 34. P. 147.
30. Zeeman R. Cross-Linking of Collagen-Based Materials. Thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands. 1998. P. 40, 137.
31. Zhang Z., Liu W., Li D., Li G. // Biosci. Biotechnol. Biochem. 2007. V. 71. P. 2057.
32. Sperling L.H. Introduction to Physical Polymer Science. 2nd ed. N. Y.: Wiley, 1993. P. 363.
33. Ekani-Nkodo A., Kuchnir D.F. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. P. 1.
34. Ambati J., Canakis C.S., Miller J.W. et al. // Invest. Ophthalmol. Vis. Sci. 2000. V. 41. P. 1181.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.723

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ZnO-СЕНСОРОВ ПОРФИРИНАМИ НА ХАРАКТЕР СЕНСОРНОГО ОТКЛИКА НА ЛЕТУЧИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

© 2010 г. Г. В. Белкова*, С. А. Завьялов**, Н. Н. Глаголев*, А. Б. Соловьева*

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

**ГНЦ РФ “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: anna@polymer.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18.11.2008 г.

Проанализировано влияние модификации полупроводниковых сенсоров на основе ZnO безметалльными порфиринами и их металлокомплексами на параметры сенсорного отклика при введении в воздушную среду легколетучих органических веществ (этилового спирта, ацетона и бензола), концентрация которых (c_i) изменялась в пределах 1 – 200 ppm. Сенсорный отклик характеризовали удельной чувствительностью $\gamma_i = 100\Delta R_i/R_0c_i$, где $\Delta R_i = R_i - R_0$, R_i и R_0 – измеряемое и исходное сопротивление чувствительного слоя сенсора, соответственно. Установлено, что модификация сенсоров безметалльными порфиринами приводила к изменению сенсорных откликов, прежде всего, к понижению температуры ZnO-сенсора, при которой достигается порог чувствительности (в данном методе как $c_i^{\min} = 0.1$ ppm) от 300 до 100°C, а также к изменению знака параметра γ , что существенно при создании сенсорных систем типа “Электронного носа”. Показано, что модификация ZnO-сенсоров металлопорфиринами не меняет параметров сенсорного отклика.

В [1] показано, что использование безметалльного 5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфирина (ТФП) в качестве модификатора ZnO- и SnO₂-сенсоров при создании сенсорных систем для детектирования паров легколетучих органических веществ (ЛОВ) (этилового спирта, ацетона и бензола) в воздушной среде приводит к изменению характера сенсорных откликов, прежде всего, к снижению температурного порога чувствительности сенсора от 300 до 100°C и изменению знака удельной чувствительности γ , определяемой как $\gamma_i = 100\Delta R_i/R_0c_i$, где $\Delta R_i = R_i - R_0$, R_i и R_0 – измеряемое и исходное сопротивление чувствительного слоя соответственно.

В данной работе обсуждается зависимость величины обнаруженного эффекта от структуры безметалльных порфиринов, а также возможность использования для улучшения функциональных характеристик полупроводниковых газовых сенсоров металлопорфиринов. С этой целью осуществлена модификация ZnO-сенсоров безметалльным этиопорфирином, имеющим, в отличие от ТФП, плоское строение макроцикла, а также цинковым и палладиевым комплексами тетрафенилпорфирина и медным комплексом октаэтилпорфирина. Проанализированы сенсорные характеристики полученных систем при детектировании паров этилового спирта, ацетона и бензола. Оказалось, что характеристики сенсорного отклика зависят от структуры безметалльных порфи-

ринов. Модифицирование ZnO-сенсоров металлопорфиринами оказалось с точки зрения увеличения сенсорного отклика мало эффективным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве чувствительных элементов исследуемых сенсоров использовали тонкие спеченные на полированном кварцевом стекле марки С-5 пленки ZnO, размером $1 \times 5 \times 5$ мм³ [1, 2]. Для модификации таких слоев использовали безметалльный этиопорфирин (ЭП), палладиевый комплекс тетрафенилпорфирина (Pd–ТФП(ОМе)₄), цинковый комплекс тетрафенилпорфирина (Zn – ТФП) и медный комплекс октаэтилпорфирина (Cu – ОЭП) (рис. 1). Напыление порфиринов проводили на установке, описанной в [1].

При варьировании времени осаждения порфиринов изготовлены экспериментальные образцы сенсоров ZnO с поверхностной концентрацией N_s порфиринов в диапазоне от 10^{-11} до 10^{-8} моль/см².

Экспериментальная установка оснащена системой напуска очищенных паров ЛОВ: этилового спирта, ацетона и бензола, концентрация которых (c_i) могла изменяться в пределах 1 – 200 ppm. Во всех экспериментах анализировались изменения величины электрического сопротивления R чувствительного элемента сенсора при вариации состава воздушной среды в установке и рабочей

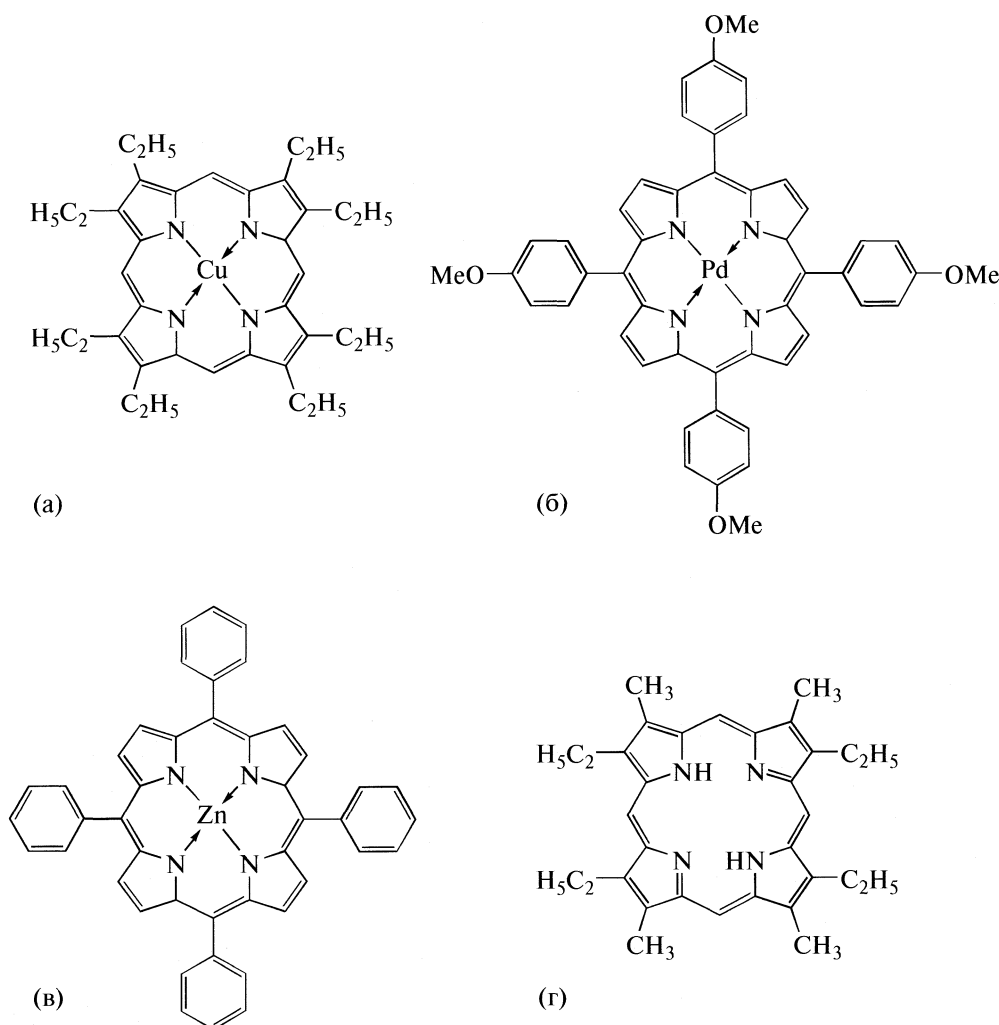


Рис. 1. Структурные формулы медного комплекса октаэтилпорфина (а), палладиевого комплекса тетрафенилпорфина (б), цинкового комплекса тетрафенилпорфина (в), этиопорфина-II (г).

температуры. Для температуры выбирались значения в диапазоне от 100 до 230°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как показано в [1, 2], у исходных немодифицированных пленок ZnO сенсорные отклики при введении в воздушную среду анализируемых ЛОВ проявлялись только при температурах выше 300°C и имели донорный характер ($\gamma_i > 0$). При этом величина γ_i при анализе “малых” ($c_i \sim 1 - 10$ ppm) концентраций ЛОВ на порядок превышала соответствующую величину для “больших” ($c_i \sim 100 - 200$ ppm) концентраций ЛОВ [1].

При модификации чувствительного слоя ZnO-сенсора этиопорфирином сенсорный отклик на введение в воздушную среду молекул ЛОВ, как и при модификации ZnO-сенсора ТФП [1], зафиксирован уже при температурах $\sim 100^\circ\text{C}$ (рис. 2), и характер сенсорного отклика изменяется при изменении концентрации напыленных порфиринов.

Минимальные фиксируемые величины удельной чувствительности составили 0.01 ppm^{-1} .

На рис. 3 представлены зависимости удельной чувствительности сенсора на основе ZnO при

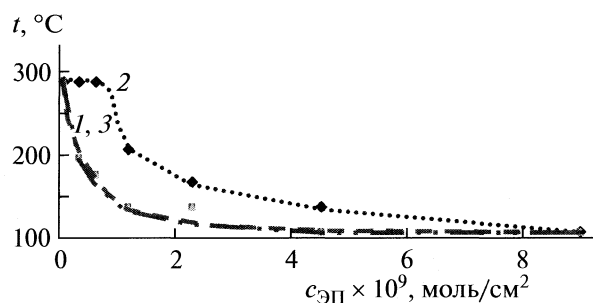


Рис. 2. Зависимости температуры ZnO- сенсора, при которой достигается порог чувствительности, определяемый в данном методе как $c_{\text{ЛОВ}} = 0.1 \text{ ppm}$, от концентрации ЭП-II в присутствии ЛОВ: C₂H₅OH (1), C₆H₆ (2) и CH₃COCH₃ (3). Концентрация ЛОВ 1 – 200 ppm.

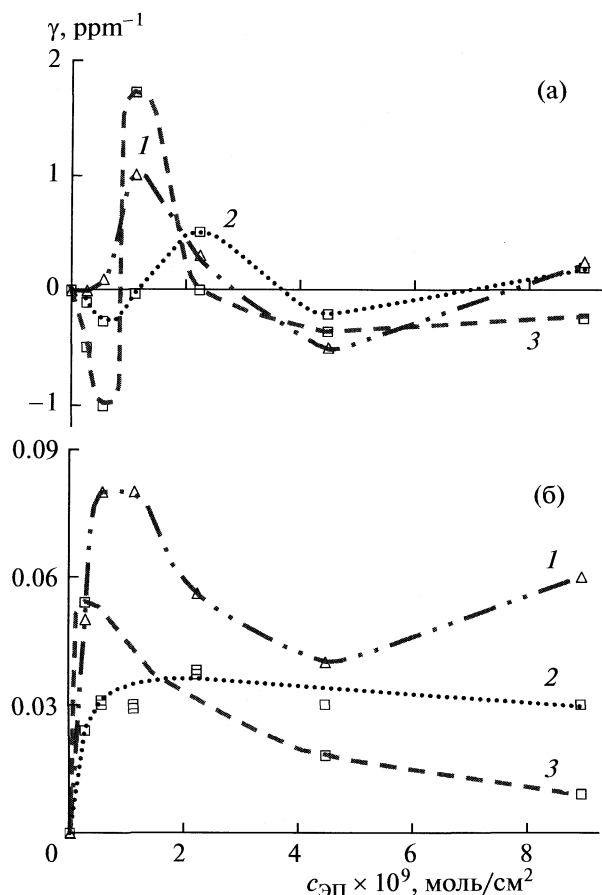


Рис. 3. Зависимости удельной чувствительности сенсора на основе ZnO на вводимые в систему ЛОВ: C_2H_5OH (1), C_6H_6 (2) и CH_3COCH_3 (3) от концентрации ЭП-II при $T = 200^\circ C$, концентрация ЛОВ 1 – 10 (а), 100 – 200 ppm (б).

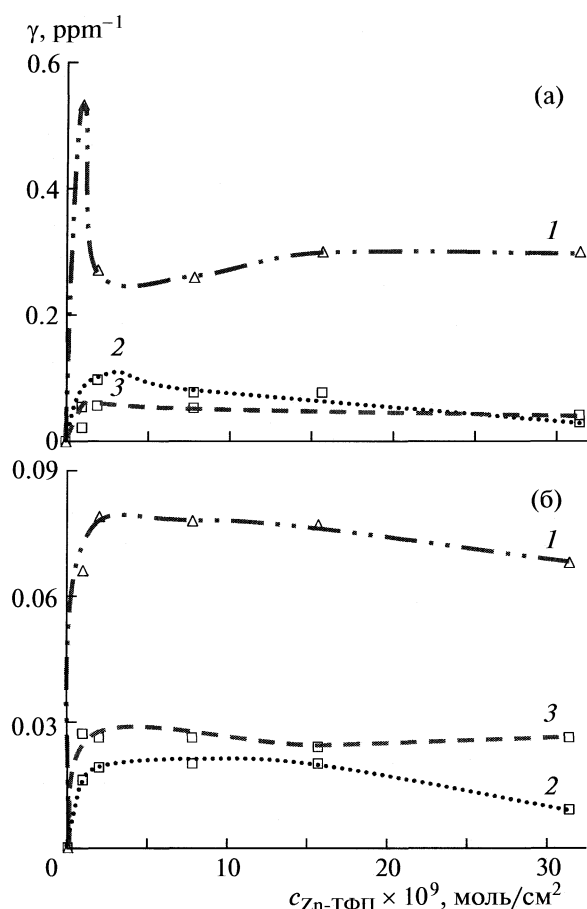


Рис. 4. Зависимость удельной чувствительности сенсора на основе ZnO на вводимые в систему ЛОВ: C_2H_5OH (1), C_6H_6 (2) и CH_3COCH_3 (3) от концентрации Zn-TFP. $T = 200^\circ C$, концентрация ЛОВ 1 – 10 ppm (а), 100 – 200 ppm (б).

$200^\circ C$ от концентрации ЭП при “малых” (а) и “больших” (б) концентрациях вводимых в систему ЛОВ. Характер изменения зависимости значений γ_i от концентрации N_p напыленного ЭП в области “малых” ($c_i \sim 1 - 10$ ppm) концентраций ЛОВ значительно сложнее, чем при модификации поверхности чувствительного элемента сенсора ТФП, когда при адсорбции паров спирта фиксировался донорный сигнал, а в присутствии паров бензола и ацетона – акцепторный сигнал. Как следует из рис. 3а, при адсорбции паров этилового спирта в области малых концентраций напыленного ЭП ($N_p \sim (0.02 - 0.5) \times 10^{-9}$ моль/см²) сенсорный отклик не наблюдался, тогда как при увеличении концентрации N_p ($N_p \sim 1 \times 10^{-9}$ моль/см²) наблюдался донорный отклик, а дальнейшее увеличение концентрации порфирина приводило к изменению характера отклика от донорного к акцепторному (при концентрации ЭП равной $N_p \sim 2.5 \times 10^{-9}$ моль/см²), а затем опять к донорному (при $N_p \sim 7.5 \times 10^{-9}$ моль/см²). Изменение

характера отклика от акцепторного к донорному, а затем опять к акцепторному фиксировалось и при адсорбции паров бензола и ацетона (кривые 2 и 3 соответственно). При этом абсолютные величины фиксируемых откликов были несколько ниже, чем соответствующие величины при модифицировании чувствительного элемента сенсора ТФП.

При “больших” концентрациях ($c_i \sim 100 - 200$ ppm) всех исследованных ЛОВ в воздушной среде, отклик ZnO-сенсора, модифицированного ЭП (рис. 3б), как и при модификации ТФП, имел донорный характер. При этом величины γ_i на порядок меньше абсолютных значений γ_i для области “малых” концентраций паров ЛОВ.

При модифицировании поверхности ZnO-сенсора цинковым комплексом тетрафенилпорфирина, также как и при использовании в качестве модификатора ТФП, характер сенсорного отклика на введение в воздушную среду всех исследуемых ЛОВ был донорным как при “малых” ($c_i \sim 1 - 10$ ppm), так и при “больших” ($c_i \sim 100 -$

200 ppm) концентрациях ЛОВ (рис. 4). Максимальная величина удельной чувствительности в случае “малых” концентраций ЛОВ составляла $\gamma_i \sim 0.5 \text{ ppm}^{-1}$ при введении в систему паров этилового спирта, $\gamma_i \sim 0.1 \text{ ppm}^{-1}$ и $\gamma_i \sim 0.05 \text{ ppm}^{-1}$ при введении в систему паров бензола и ацетона соответственно. При этом указанный уровень чувствительности ZnO-сенсора в несколько раз меньше, чем при использовании в качестве модификатора ТФП и в два раза меньше, чем в случае ЭП.

Следует указать, что максимальные абсолютные значения чувствительности ZnO-сенсоров относительно изученных ЛОВ достигались при поверхностных концентрациях ЭП и ZnТФП на порядок больших, чем они достигались для ZnO-сенсора, модифицированного ТФП. Использование в качестве модификаторов палладиевого комплекса тетрафенилпорфирина и медного комплекса октаэтилпорфирина не оказывало никакого влияния на параметры сенсорного отклика.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Всю совокупность представленных результатов, относящихся к сенсорной чувствительности систем на основе модифицированного порфиринами ZnO, можно понять, используя изложенные ранее представления о природе электронной проводимости поликристаллических пленок ZnO [2], определяемой концентрацией ионизованных нестехиометрических атомов цинка, которые уже при температурах $\sim 20^\circ\text{C}$ ионизованы до состояния Zn^+ и выступают как источники подвижных носителей заряда — электронов. В воздушной среде вблизи поверхностных ионов Zn^+ при температурах 300°C и выше молекулы хемосорбированного из воздуха диоксида кислорода переходят в “заряженную” форму O_2^- за счет захвата из объема носителей заряда. Полагается, что в случае исходных немодифицированных пленок ZnO при введении в воздушную среду молекул ЛОВ при температурах 300°C и выше эти молекулы “вытесняют” хемосорбированный в форме O_2^- кислород, локализованный у поверхностных центров Zn^+ . При этом отрицательный заряд поверхности понижается, а перешедшие в объем чувствительного ZnO — слои электроны повышают его электропроводность (“донорный сигнал”).

В работе [1] сделан вывод, что сенсорная чувствительность ZnO-сенсора, модифицированного ТФП, при введении в воздушную среду паров ЛОВ (этилового спирта, ацетона и бензола) связана с наличием на чувствительной поверхности центров хемосорбции двух типов, сверхстехиометрических ионов $(\text{Zn}^+)_1$ и $(\text{Zn}^+)_2$, находящихся в неэквивалентных состояниях. Полагалось, что при координации осаждаемых на поверхности чувствительного слоя молекул ТФП около цен-

тров $(\text{Zn}^+)_1$ формируются комплексы $(\text{Zn}^+)_1$ — ТФП, с локализацией $(\text{Zn}^+)_1$ вдоль аксиальной оси порфиринового цикла молекулы ТФП, чему способствует эффективный отрицательный заряд в центральной области порфиринового цикла, обусловленный наличием находящихся в мезоположениях макроцикла фенильных заместителей [3]. В этом случае в качестве экстра-лиганда для такого комплекса может локализоваться молекула кислорода в заряженном состоянии O_2^- уже при температурах 100°C . При локализации молекул ТФП у центров $(\text{Zn}^+)_2$ структура образующихся комплексов $(\text{Zn}^+)_2$ — ТФП иная, и молекулы кислорода хемосорбируются в окрестности этих комплексов в нейтральной форме. Поэтому формирование донорного сигнала при введении в воздушную среду этилового спирта в работе [1] связывалось с вытеснением молекулами спирта, локализованных у комплексов $(\text{Zn}^+)_1$ — ТФП молекул кислорода при переносе локализованных на них электронов в объем чувствительного слоя, приводящем к фиксации донорного отклика.

При хемосорбции молекул ацетона и бензола проявляется акцепторный сигнал сенсора. Можно полагать, что при хемосорбции молекулы CH_3COCH_3 , в окрестности $(\text{Zn}^+)_2$ — ТФП комплекса может происходить вытеснение молекулы кислорода, находящейся в нейтральной форме. При этом на атоме кислорода карбонильной группы молекулы ацетона может локализоваться электрон из зоны проводимости, обуславливая акцепторный сенсорный эффект. Акцепторный эффект при хемосорбции молекул бензола может быть связан с формированием π — π -комплексов в системе бензол — порфирин и переходом при этом хемосорбированного кислорода в заряженную форму.

Как указывалось выше, при адсорбции паров этилового спирта в области малых концентраций напыленного ЭП ($N_p \sim (0.02\text{--}0.5) \times 10^{-9} \text{ моль/см}^2$) сенсорный отклик не наблюдался, тогда как при модификации ZnO-сенсора молекулами ТФП ($N_p \sim (0.02\text{--}0.2) \times 10^{-9} \text{ моль/см}^2$) значение сенсорного отклика достигало максимального для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ значения $\gamma_i = 1.8 \text{ ppm}^{-1}$ [1]. В то же время при введении в воздушную среду “малых” концентраций CH_3COCH_3 и C_6H_6 , при модификации поверхности ZnO-сенсора ЭП наблюдался акцепторный сигнал, как и в случае ТФП.

Отсутствие сенсорного сигнала при введении в среду паров этилового спирта, в случае модификации ZnO-сенсора ЭП, можно объяснить следующим образом. Молекулы ЭП имеют практически “плоское” строение и меньшую по сравнению с ТФП величину эффективного отрицательного заряда в “центральной” области порфиринового цикла [3]. Можно полагать, что вследствие этого

фактора при осаждении молекул ЭП на ZnO-сенсор описанные выше комплексы $(Zn^+)_1$ – ЭП с локализацией в качестве экстра-лигандов заряженной формы O_2^- не формируются. По-видимому, при напылении ЭП на ZnO-сенсор активируются только центры $(Zn^+)_2$ с образованием комплексов $(Zn^+)_2$ – ЭП, с которыми можно связывать проявление охарактеризованных выше сенсорных эффектов при введении в среду паров ацетона и бензола.

Как следует из рис. 3, при дальнейшем увеличении концентраций напыленного ЭП до значений $(N_p \sim (1-2.5) \times 10^{-9} \text{ моль/см}^2)$ появлялся донорный отклик при введении в среду паров этилового спирта. В случае паров бензола и ацетона сенсорный отклик изменялся с акцепторного на донорный. Данное поведение сенсорных откликов при увеличении концентрации напыленного ЭП можно понять, полагая, что уменьшение эффективного отрицательного заряда в центральной области порфиринового цикла ЭП обуславливает более эффективное агрегирование молекул ЭП при их напылении на поверхность ZnO-сенсора, а “плоская” структура молекул ЭП – более плотную, чем в случае ТФП, упаковку молекул при их агрегировании в процессе напыления. При таком агрегировании молекулы порфиринов укладываются в “стопки”, по строению похожие на “колоду карт”, а связь между молекулами порфиринов в агрегатах осуществляется за счет перекрывания π -облаков параллельно расположенных плоских порфириновых макроциклов, расстояние между которыми составляет 0.8 – 1 нм [4 – 6]. При формировании таких агрегатов происходит возрастание эффективного отрицательного заряда в “центральной” области формирующейся стопки, что может приводит к активации центров $(Zn^+)_1$, как это имеет место при модифицировании чувствительного слоя ZnO-сенсора молекулами ТФП, с образованием комплексов $(Zn^+)_1$ – агрегат ЭП, в окрестности которых адсорбированные молекулы кислорода не переходят в заряженную форму. При хемосорбции вносимых в воздушную среду молекул ЛОВ эти молекулы “вытесняют” адсорбированные молекулы кислорода с переносом освобождающихся электронов в объем ZnO, определяя донорный сигнал сенсора.

При введении в воздушную среду “больших” концентраций всех рассматриваемых ЛОВ соответствующие сенсорные отклики при модифицировании поверхности ZnO-сенсора молекулами ЭП, как и при модифицировании молекулами ТФП, демонстрировали донорный характер. В соответствии с [1] такое изменение характера сенсорного отклика может быть связано с конденсацией молекул ЛОВ в системе “каналов” [7] – связанных элементов свободного объема напыленного слоя ЭП, что в значительной мере подавляет

процесс переноса молекул ЛОВ к поверхности чувствительного элемента сенсора. Именно с этим обстоятельством можно связать уменьшение на порядок величин чувствительности γ и формирование лишь донорного отклика при адсорбции всех трех типов молекул ЛОВ (рис. 3б). Действительно, при конденсации исследуемых ЛОВ на поверхности индивидуальность взаимодействия адсорбирующихся молекул ЛОВ с центрами $(Zn^+)_1$ – ЭП и $(Zn^+)_2$ – ЭП теряется, и сенсорный отклик связывается лишь с вытеснением хемосорбированных на поверхности молекул кислорода в заряженной форме O_2^- .

Изменения характера сенсорного отклика с донорного на акцепторный при дальнейшем увеличении концентрации напыленного на ZnO-сенсор ЭП при “малых” концентрациях ЛОВ в воздушной среде (рис. 3а) могут быть связаны с перестройками структуры слоев напыленного порфирина, сопровождающимися формированием крупных агрегатов ЭП, и с перестройкой структуры поверхностных слоев ZnO, приводящей к повышению активности центров $(Zn^+)_2$, в окрестности которых при хемосорбции молекул ЛОВ всех типов может формироваться заряженная форма O_2^- .

В случае модификации ZnO-сенсора цинковым комплексом тетрафенилпорфирина наблюдались слабые донорные эффекты относительно всех рассматриваемых ЛОВ (рис. 4), тогда как при использовании в качестве модификаторов палладиевого комплекса тетрафенилпорфирина и медного комплекса октаэтилпорфирина сенсорный отклик отсутствовал. Эти результаты естественно связывать с электронным строением металлопорфиринов, молекулы которых при напылении на поликристаллическую пленку ZnO сами могут выступать в качестве центров адсорбции O_2^- на поверхности.

Металлокомплексы CuO–ЭП и Pd–ТФП обладают четырехкоординатной планарной структурой, в которой атомы металла Cu и Pd расположены центросимметрично и не выходят из плоскости координирующих атомов азота порфиринового цикла, тогда как структура Zn–ТФП – плоскопирамидальная пятикоординатная, в которой четыре атома азота порфиринового цикла формируют основную плоскость, а атом Zn выходит из этой плоскости. В такой системе возможно координирование в аксиальной позиции донорного лиганда [8]. В связи с этим можно полагать, что используемые в работе металлопорфирины различаются способностью центральных ионов связывать молекулярный кислород в заряженной форме O_2^- . При этом из рассматриваемых металлопорфиринов только у молекул Zn–ТФП, обладающих пи-

рамицальной структурой, способны координироваться ионы O_2^- как донорные лиганды.

Рассматриваемые молекулы ЛОВ могут вытеснять с поверхности хемосорбированные в отрицательно заряженной форме молекулы кислорода. Освобождающиеся при этом электроны переходят в объем ZnO, обуславливая фиксируемые донорные эффекты. Образование подобных комплексов O_2^- с Cu–ОЭП и Pd–ТФП на поверхности ZnO затруднено, что приводит, в соответствии с полученными данными, к отсутствию в данных случаях сенсорного отклика.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-02-00436).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belkova G.V., Zav'yalov S.A., Sarach O.B. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 13. P. 2323.
2. *Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А.* Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
3. *Hansen A.P., Goff H.M.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 4519.
4. *Dugthy D.A., Dwiggins C.W. ir.* // J. Phys. Chem. (B). 1969. P. 620.
5. *Scarselli M., Castrucci P., Monti D. and De Crescenzi M.* // Surface Science. 2007. V. 601. I. 23. P. 5526.
6. *Abraham R. I., Burbidge R. A., Jackson A.U. and McDonald D.B.* // J. Chem. Soc. 1966
7. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 1805.
8. *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds/Ed. by Gordon A. Melson.* N.Y.: Plenum Press, 1979. P. 664.

УДК 544.31+544.3.032+536.422.1/4

ДОПОЛНЕНИЯ К МЕТОДИКЕ ОБРАБОТКИ ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

© 2010 г. В. И. Белеванцев, В. И. Малкова, А. П. Рыжих

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: L311@che.nsk.su

Поступила в редакцию 11.07.2008 г.

С учетом универсальной, т.е. справедливой для любых реакций, взаимосвязи между энтальпией ($\Delta_r H$), энтропией ($\Delta_r S$) и энергией Гиббса ($\Delta_r G$) для процессов испарения конденсированных (жидких или твердых) индивидуальных веществ уточнены содержательный и метрологический смысл параметров, доступных для оценки в рамках тензиметрических исследований. Найдено, что удовлетворительная линейность полулогарифмических зависимостей парциального давления (P_A) мономолекулярного компонента насыщенного пара от обратной температуры ($1/T$) не достаточна для вывода о высоком уровне постоянства $\Delta_r H$ и стандартной (отнесенной к $P_A = 1$ атм) энтропии $\Delta_r S^\circ$. Предложен новый, более информативный, подход к МНК-обработке и интерпретациям тензиметрических данных. Подход проиллюстрирован на примере литературных данных для жидкой ртути, полученных методом потока в интервале 484–575 К.

Известно, что в большинстве случаев данные о давлениях насыщенных паров конденсированных индивидуальных веществ (А) на достаточно длинных температурных отрезках удовлетворительно аппроксимируются линейными зависимостями в координатах $\lg P_A = f(1/T)$, где P_A — парциальное давление мономолекулярного компонента пара. Обычно линейность объясняют на основании уравнения Клаузиуса–Клапейрона, принимая в качестве одного из ограничений условие независимости энтальпии рассматриваемого процесса от температуры. В свою очередь, из экспериментальных фактов такой линейности делают вывод о действительном постоянстве энтальпии во всей исследованной области температур с точностью до ошибок в ее оценке, стандартно осуществляемой на основе соответствующего коэффициента одномерной линейной регрессии. Мы кратко рассмотрим следствия равновесия процесса мономолекулярного испарения, чтобы в рамках более общего подхода показать ошибочность таких представлений и сформировать дополнения к методике МНК-обработки и интерпретации тензиметрических данных.

Обычно экспериментальные зависимости давления насыщенного пара от температуры аппроксимируют с использованием регрессий:

$$\lg P_A \cong a + b/T \quad (\text{чаще}), \quad (1)$$

$$\lg P_A \cong \tilde{a} + \tilde{b}/T + \tilde{c} \lg T \quad (\text{реже}) [1], \quad (2)$$

в которых P_A — величина P_A , измеренная в мм Нг (Торр). Если в конденсированном веществе А в изучаемом интервале температур отсутствуют фазовые переходы (как первого, так и второго рода),

допустимо идеально-газовое приближение, отсутствует значимое влияние изменчивости давления в системе на нормированные на моль характеристики А и можно пренебречь изменениями $\Delta_r C_p^*$ при смещениях температуры от окрестности центра исследуемого интервала (T^*) к его концам, то найдем

$$R \ln P_A, [\text{атм}] \cong \Delta_r S^\circ - \Delta_r H^*/T + \Delta_r C_p^* (\ln(T/T^*) - \Delta T/T), \quad (3)$$

где $\Delta T = T - T^*$, а термодинамические параметры относятся к $T = T^*$. Разлагая величину $\ln(T/T^*)$ в ряд Тейлора, получим

$$\ln(T/T^*) = \Delta T/T + (1/2)(\Delta T/T)^2 + \xi, \quad (4)$$

где ξ — остаток ряда. Нетрудно установить, что для подавляющего большинства тензиметрических исследований между слагаемыми уравнения (4) имеют место соотношения:

$$|\Delta T/T| \gg (1/2)(\Delta T/T)^2 \gg |\xi|. \quad (5)$$

Следовательно, удовлетворительная линейность функции регрессии $\lg P_A$ от $1/T$ связана с попаданием в тень ошибок лишь терма $\Delta_r C_p^* \times (1/2)(\Delta T/T)^2$ и недостаточна для вывода об отсутствии значимых влияний T на $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H$, так как величина $\Delta_r C_p^* |\Delta T/T| \gg \Delta_r C_p^* \times (1/2)(\Delta T/T)^2$. Действительно, в этой ситуации объективные, хотя и строго компенсирующиеся в рамках (3), влияния от $\Delta_r C_p \Delta T/T$ на $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H/T$ могут оказаться весьма высокими.

С учетом (3) нетрудно поставить в соответствие содержательные эквиваленты и параметрам уравнения (2):

$$\tilde{a} = [(\Delta_r S^{\circ*}/2.303R + \lg 760) - (\Delta_r C_p^* \lg T^*/R + \Delta_r C_p^*/2.303R)], \quad (6)$$

$$\tilde{b} = [\Delta_r C_p^* T^*/2.303R - 1000\Delta_r H^*/2.303R], \quad (7)$$

$$\tilde{c} = [\Delta_r C_p^*/R]. \quad (8)$$

В уравнении (6) терм $\lg 760$ отражает необходимость пересчета числового значения давления под знаком $\lg$ “с Торр на атм.”¹, а сомножитель “1000” в (7) обеспечивает возможность при размерностях R в кал/(моль К) или Дж/(моль К) получать величины $\Delta_r H^*$ в ккал/моль или кДж/моль.

При обращении к уравнениям (6)–(8) становится вполне понятной и наглядной неконструктивность применения регрессии (2) в стандартных [4, 5] МНК-обработках. Действительно, мы видим, что два взаимно компенсирующихся терма в ответственном за практическую возможность определения $\Delta_r C_p^*$ слагаемом содержательного уравнения (3) в регрессии (2) не погашены, а неявно разделены между слагаемыми в правой части. Это приводит к низкой обусловленности матриц коэффициентов нормальных уравнений, отображающейся в почти строгом равенстве единице модулей всех парных коэффициентов корреляции ($r_{\tilde{a}\tilde{b}}$, $r_{\tilde{a}\tilde{c}}$, $r_{\tilde{b}\tilde{c}}$) между оценками искомых параметров. Поэтому во многих отношениях выигрывало бы использование в обработках модели:

$$\lg P_A, [\text{Торр}] \cong a^* + b^*(\Delta T/T) + c^*(\Delta T/T)^2, \quad (9)$$

исключающей всегда имеющую место почти полную компенсацию влияний T на $\Delta_r S^{\circ}$ и $\Delta_r H$ и связанные с этим осложнения. Эквивалентная ему содержательная форма имеет вид:

$$R \ln P, [\text{атм}] = [-1000\Delta_r G^{\circ*}/T^*] + + [1000\Delta_r H^*/T^*](\Delta T/T) + [\Delta_r C_p^*/2](\Delta T/T)^2, \quad (10)$$

$$\Delta_r S^{\circ*} = [1000\Delta_r H^*/T^*] - [1000\Delta_r G^{\circ*}/T^*]. \quad (11)$$

Для больших интервалов и/или низких T пренебрежение в составе (3) остатком ряда при разложении терма $\ln(T/T^*)$ может стать не вполне корректным. Такие ситуации нетрудно выявить и

Таблица 1. Давление насыщенного пара жидкой ртути (мм Hg) по данным [4] (см. также [1], табл. 145 на с. 190)

$T, ^\circ\text{C}$	P	$T, ^\circ\text{C}$	P	$T, ^\circ\text{C}$	P	$T, ^\circ\text{C}$	P
211	22.1	245	59.1	250	75.4	279	152.9
218	30.0	246	59.0	266	111.3	280	151.8
227	39.8	246	60.0	272	129.5	281	164.3
228	40.3	246	66.1	277	145.0	290	201.5
229	38.0	246.5	72.5	277	145.7	302	260.5
229	39.1	248.5	67.9	278	149.5		

принять соответствующие меры, причем есть два варианта — или итерация с введением ξ , или отказ от простых квадратичных регрессий (9), (10) путем замены переменной $(\Delta T/T)^2$ на $2(\ln(T/T^*) - \Delta T/T)$.

Массив исходных данных, который мы проанализируем для иллюстрации сделанных выше выводов и вытекающих из них рекомендаций, заимствован из монографии [1] и представлен в табл. 1. По мнению Ан. Н. Несмеянова, эти данные являются наилучшими среди полученных “методом струи” [6] и согласуются с результатами ряда работ, выполненных другими методами. Данные табл. 1 мы подвергли стандартной [4, 5] МНК-обработке в координатах регрессий (1) и (2), (9) при $T^* = 529.65$ К. Результаты приведены в табл. 2.

Прежде всего отметим, что и первая (1), и две следующие (2), (9) аппроксимации оказались практически одинаково адекватными (невязки не вышли из интервала $2.5\sigma_0$ и имеют случайную знакопеременность). Далее расчет величин $\Delta_r S^{\circ*}$, $\Delta_r H^*$ с использованием коэффициентов регрессий 1 (a , b) и 9 (a^* , b^*) приводит к одинаковым в пределах ошибок результатам. Однако регрессия (9) оказалась, безусловно, более информативной, так как позволила получить (помимо $\Delta_r S^{\circ*}$ и $\Delta_r H^*$) и интервальную оценку для $\Delta_r C_p^*$. Ориентируясь только на эту информацию, т.е. при отсутствии независимых более точных данных о $\Delta_r C_p^*$, мы обязаны были бы заключить о возможности существенного влияния температуры на величины $\Delta_r S^{\circ}$ и $\Delta_r H$ при движении от T^* к концам интервала. Наконец, в описании (2) оценки всех трех параметров оказались статнулями, т.е. внутри интервальной оценки попал и нуль. Причина — в почти строгом равенстве единице модулей всех трех парных коэффициентов корреляции вследствие непогашенности в рамках этой модели рассмотренных выше (3)–(5) компенсаций.

Таким образом, данный пример отчетливо проиллюстрировал вывод, сделанный выше на основе уравнения (3) и неравенств (5), и продемонстрировал неконструктивность привлечения модели (2) к МНК-аппроксимациям исходных

¹ В 1982 г. IUPAC в качестве стандартного давления (P°) рекомендовал 10^5 Па = 1 бар (т.е. 0.9869 атм). Если следовать этой рекомендации, необходимо под знаками $\lg(\ln)$ вводить в уравнения типа (6) вместо $\lg(\ln) 760$ величину $\lg(\ln) 750.1$. Однако в современных работах по тензиметрии многие используют, как и раньше, право применять и внесистемные единицы, в частности, мм Hg (Торр) и атмосферы при описаниях первичных данных и $P^\circ = 1$ атм в термодинамических вычислениях [2, 3].

Таблица 2. Результаты невесовой МНК-обработки данных табл. 1 по (1), (2), (9)

Уравнение	Оценки параметров			$\sigma_0 \times 10^2$	r_{ij}
	$a, \tilde{a}, a^*$	$b, \tilde{b}, b^*$	$\tilde{c}, c^*$		
(1)	8.048 ± 0.090	-3238 ± 47	—	2.00	—0.999
(2)	-0.359 ± 29.7	-2629 ± 2150	2.664 ± 9.40	2.04	—1.000, —1.000, 1.000
(9)	1.933 ± 0.06	6.122 ± 0.096	0.57 ± 2.01	2.04	—0.152, —0.710, 0.303

Примечание. В качестве погрешностей параметров — стандартные отклонения; σ_0 — средняя квадратичная погрешность отклонений от регрессии; коэффициенты парных корреляций $r_{ij} = r_{ab}, (r_{\tilde{a}\tilde{b}}, r_{\tilde{a}\tilde{c}}, r_{\tilde{b}\tilde{c}}), (r_{a^*b^*}, r_{a^*c^*}, r_{b^*c^*})$.

данных. На основании изложенного мы рекомендуем в аппроксимациях и оценках термодинамических параметров заменить модель (2) на регрессию (9) и ее содержательный вариант (10), (11).

В заключение рассмотрим еще один момент. Поскольку для элементарных веществ величины ΔC_p , как и для ртути, почти постоянны в интервалах $T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$, и их модули вряд ли выходят за пределы 3 кал/(моль К) [7], то в сравнительном анализе установленных для них зависимостей $\lg P = f(1/T)$ можно ограничиться линейным приближением, несмотря на большие длины отрезков $T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$. Поэтому и преломление столь универсальной (особенно для элементарных веществ) линейности в некоторую новую форму с учетом сведений о координатах лишь двух экспериментальных точек ($T_{\text{пл}}, P_{\text{пл}}; T_{\text{кип}}, P_{\text{кип}}$) и на соотносимые с ними масштабирование и смещение начала координат, предложенное недавно [8], может оказаться вполне конструктивным. В частности, на этом пути авторы [8] в одно из выведенных ими уравнений ввели параметр $\alpha = T_{\text{пл}}/T_{\text{кип}}$, который, как мы полагаем, может оказаться полезным в анализе и специфик, и общностей во влияниях температуры на давления насыщенных паров жидких элементарных веществ.

Например, предварительный анализ данных, собранных в монографии [1] (см. табл. III на с. 372–374), с помощью параметра α позволил выявить некоторые интересные особенности и общности. Так, только два элемента (фосфор и мышьяк) имеют значения $\alpha > 1$. Следовательно, для них давление насыщенного пара достигает 1 атм. в твердом состоянии, а плавление наступает при более высоких равновесных давлениях. Все остальные

элементы имеют значения $\alpha < 1$, т.е. для них интервалу $T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$ соответствует жидкое состояние. Далее оказалось, что для всех щелочных металлов величины α сгруппированы в весьма узком интервале от 0.28 до 0.34, а для щелочно-земельных — в интервале от 0.52 до 0.67. Наблюдаются и другие общности и специфики. Мы планируем продолжить более глубокий и всесторонний анализ массивов данных, имеющихся в фундаментальных справочных руководствах [1, 9], привлекаемая и дополнения, которые сможем извлечь из мировой литературы 1966–2009 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несмеянов Ан. Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
2. Русин А.Д., Нисельсон Л.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2011.
3. Моталов В.Б., Кудин Л.С., Маркус Т. // Там же. 2009. Т. 83. № 3. С. 418.
4. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов / Пер. с англ. М.: Наука, 1986. 232 с.
5. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. В 2-х кн. Кн. 1 / Пер. с англ. М.: Финансы и статистика, 1986. 366 с.
6. Schneider A., Schup K. // Z. Elektrochem. 1944. В. 50. S. 163.
7. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 1. Л.; М.: Гос. научн.-техн. изд-во хим. лит., 1962. С. 548.
8. Аржаков М.С., Александрова Н.А., Жирнов А.Е. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 418. № 6. С. 272.
9. The Characterisation of High-Temperature Vapors / Ed. by J.L. Margrave. N.Y.: John Wiley and Sons, 1967. 555 p.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7:532.783

РЕОЛОГИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ
АЛКИЛОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*n*-ТОЛУИДИНОВ© 2010 г. Ф. М. Самигуллин*, С. Ф. Малацион**, М. Н. Родникова***,
А. А. Сырбу****, Н. С. Кучерепа***

* Казанский государственный технологический университет

** Казанский государственный энергетический университет

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

**** Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 06.11.2008 г.

На уникальном вискозиметре класса CS-реометров-вискозиметров, сконструированном в Казанском государственном технологическом университете, измерены вязкости двух *n*-*n*-алкилоксибензилиден-*n*-толуидинов во всем температурном интервале жидкокристаллического состояния и перехода в изотропную жидкость. По измеренным напряжениям сдвига и скоростям течения рассчитаны скорости сдвига, построены кривые течения и вязкости. Показано, что в исследованных образцах жидкокристаллическая фаза и изотропная жидкость обладают ньютоновской вязкостью, для которой рассчитаны активационные параметры вязкого течения в исследуемом температурном интервале. Полученные результаты обсуждены с позиции межмолекулярных взаимодействий и структурных особенностей жидкокристаллической фазы.

Большинство алкилоксибензилиден-толуидинов, общей формулой $C_nH_{2n+1}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ обнаруживают мезогенные свойства с повышением температуры. Температуры фазовых переходов первых 10-и гомологов представлены в табл. 1. Из приведенной таблицы видно, что жидкокристаллическая фаза образуется у высших гомологов, начиная с бутилоксипроизводного, причем, температурный интервал жидкокристаллической фазы весьма невелик 3–7°C.

Судя по данным табл. 1 смектическая фаза обнаружена только у децилоксипроизводного, хотя в других гомологических алкилоксиридах, исследованных нами – алкилоксицианобифенилов и алкилоксибензойных кислот, смектическая фаза проявляется уже у октилоксипроизводных [2, 3].

Ранее было проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов четырех представителей гомологического ряда алкилокси-бензилиден-толуидинов с двумя, четырьмя, пятью и

Таблица 1. Температуры фазовых переходов (ФП) алкилоксибензилиден-толуидинов [1]

Соединение	ФП	<i>t</i> , °C
$CH_3O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ <i>n</i> -(<i>n</i> -метоксилоксибензилиден)- <i>n</i> -толуидин	C–I	92
$C_2H_5O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ <i>n</i> -(<i>n</i> -этоксидоксибензилиден)- <i>n</i> -толуидин	C–I	95
$C_4H_9O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ <i>n</i> -(<i>n</i> -бутилоксибензилиден)- <i>n</i> -толуидин	C–N	64.75
$C_5H_{11}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ <i>n</i> -(<i>n</i> -амилоксибензилиден)- <i>n</i> -толуидин	N–I	70.5
$C_6H_{13}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ <i>n</i> -(<i>n</i> -гексидоксибензилиден)- <i>n</i> -толуидин	C–N	59
$C_7H_{15}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ <i>n</i> -(<i>n</i> -гептилоксибензилиден)- <i>n</i> -толуидин	N–I	63.5
$C_8H_{17}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ <i>n</i> -(<i>n</i> -октилоксибензилиден)- <i>n</i> -толуидин	C–N	58
$C_{10}H_{21}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$ <i>n</i> -(<i>n</i> -децилоксибензилиден)- <i>n</i> -толуидин	N–I	74.5
	C–N	69
	N–I	72
	C–N	70
	N–I	77
	C–S	69
	S–N	73
	N–I	79

Обозначения: С – кристаллическая фаза, S – смектическая фаза, N – нематическая фаза, I – изотропная жидкость.

Таблица 2. Численные значения постоянных a и b в уравнении (2)

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	Фаза	a	b
I	62	N	0.01264	0.0112
	64	I	0.01169	0.0070
II	70	N	0.0094	0.0064
	90	I	0.0062	0.0054

восемью атомами углерода в алифатической части молекулы. Общим для всех исследованных образцов являлась геометрия азобензольных фрагментов в молекулах. Кристаллические упаковки характеризуются наличием обширных рыхлых слоев, образованных алифатическими фрагментами молекул. Появление мезогенной фазы при нагревании кристаллов обусловлено утратой структурированности рыхлых алифатических слоев при сохранении ароматических областей, стабилизированных кооперативными эффектами слабых направленных C—H... π -система и π — π -стэкинг-взаимодействий [4, 5].

В настоящей работе для исследования межмолекулярных взаимодействий и структурных особенностей жидкокристаллической фазы двух представителей ряда алкилоксибензилиден-толуидинов: n -(n -амилоксибензилиден)- n -толуидин и n -(n -октилоксибензилиден)- n -толуидин, мы выбрали вискозиметрический метод. Отметим, что в работе [6] были измерены плотность и вязкость некоторых представителей гомологического ряда алкоксибензилиден-толуидинов. Вязкость при этом определялась капиллярным методом, а энергия активации вязкого течения рассчитывалась по уравнению Аррениуса, что для веществ с анизотропными молекулами является весьма грубым приближением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ — n -(n -амилоксибензилиден)- n -толуидин (I) и $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ — n -(n -октилоксибензилиден)- n -толуидин (II) заводского производства марки “ч.д.а.” применялись без предварительной отчистки. Температуры фазовых переходов этих веществ указаны в табл. 1. Видно, что в случае соединения I жидкокристаллическая фаза существует в температурном интервале 4.5°C , а в случае соединения II — в интервале 7°C .

Измерения вязкости проводились нами на вискозиметре ВКТП-4, сконструированном в Казанском государственном технологическом университете. Прибор относится к классу CS-реометров-вискозиметров с контролируемым напряжением сдвига τ . Измерение вязкости основано на времени истечения определенного объема жидкости через капилляры поршня при постоянном подпоршневом давлении, создаваемым опреде-

ленным грузом. Температура задавалась термостатом. Точность термостатирования $\pm 0.5^\circ\text{C}$ [7].

Измерения динамической вязкости проводилось при постоянном напряжении сдвига 4.34 Па в температурном интервале $61.8\text{--}75^\circ\text{C}$ для соединения I и $70\text{--}90^\circ\text{C}$ для соединения II. Динамическая вязкость ньютоновской жидкости вычислялась по формуле:

$$\eta = C_\eta \left(\frac{m_2 - m_1}{1/t_2 - 1/t_1} \right), \quad (1)$$

где C_η — константа вискозиметра, m_i — масса груза, задающая напряжение сдвига, t_i — время, за которое поршень вискозиметра пройдет установленное расстояние при массе груза m_i .

Для расчета эффективной (неньютоновской) вязкости и определения реологических свойств исследованных жидкокристаллических систем применялась специальная методика и алгоритм обработки экспериментальных данных, в основу которых положено уравнение Рейнера [8]. При расчете скорости сдвига использовалась поправка Рабиновича—Муни [9].

Для ньютоновской вязкости наших образцов рассчитаны активационные характеристики вязкого течения по известным формулам Эйринга [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для ньютоновской вязкости основной закон вискозиметрии выражается формулой $\tau = \eta \dot{\gamma}$, где τ — напряжение сдвига, η — вязкость, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, т.е. напряжение сдвига пропорционально скорости сдвига, а вязкость не зависит от скорости сдвига.

Полученные данные по реологии жидкокристаллических фаз исследованных соединений показали выполнение основного закона вискозиметрии для ньютоновской жидкости. Вязкость обоих соединений не зависит от скорости сдвига во всем исследованном температурном интервале и составляет $0.0125\text{ Па}\cdot\text{с}$ при 62°C (нематическая фаза) и $0.0116\text{ Па}\cdot\text{с}$ при 64°C (изотропная жидкость) для n -(n -амилоксибензилиден)- n -толуидина и $0.0094\text{ Па}\cdot\text{с}$ при 70°C (нематическая фаза) и $0.0062\text{ Па}\cdot\text{с}$ при 90°C (изотропная жидкость) для n -(n -октилоксибензилиден)- n -толуидина.

Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для обоих соединений во всем исследованном интервале температур представляет прямую линию и может быть описано уравнением

$$\tau = a\dot{\gamma} + b. \quad (2)$$

Постоянные a и b представлены в табл. 2 для каждого соединения при двух температурах.

Температурная зависимость вязкости при постоянном напряжении сдвига 4.34 Па для обоих исследованных соединений представлена на рисунке. Их вязкости при экстраполяции нематической и изотропной фазы на одну температуру для

Таблица 3. Активационные характеристики вязкого течения в температурном интервале жидкофазного состояния алкилоксибензилиден-толуидинов

$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\eta_0, \text{Па с}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S, \text{кДж/(К моль)}$	$\Delta F, \text{кДж/моль}$
I				
61.8–62.5 (~62)	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	32 ± 5	0.860	320.1
64–75 (~70)	$(2.61 \pm 0.02) \times 10^{-7}$	20.0 ± 0.4	0.866	317.2
II				
70–75 (~73)	$(9.5 \pm 0.7) \times 10^{-12}$	59 ± 5	0.782	329.8
80–90 (~85)	$(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	30 ± 0.5	0.868	340.9

Примечание. Плотность $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$, молярный объем для соединения I равен $281 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, для соединения II – $323 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$; $\Delta S, \Delta H, \Delta F$ – соответственно энтропия, энтальпия и стандартная энергия активации вязкого течения.

соединения I оказываются практически одинаковыми (рисунок а). А для соединения II вязкость нематической фазы меньше вязкости изотропной жидкости (рисунок б). Мы объясняем это малым температурным интервалом нематической фазы соединения I, большей алифатической частью в молекуле соединения II, и направленностью движения слоев в нематике по сравнению с хаотичностью движения в изотропной жидкости. Этот вывод подтверждается активационными характеристиками, рассчитанными нами по формулам Эйринга [9], приведенными в табл. 3.

Расчет проводился по формуле [10]

$$\eta = \left(\frac{hN}{V} \exp(-\Delta S/R) \right) \exp(\Delta H/RT),$$

в которой энтропия активации вычислялась по значению предэкспоненциального множителя

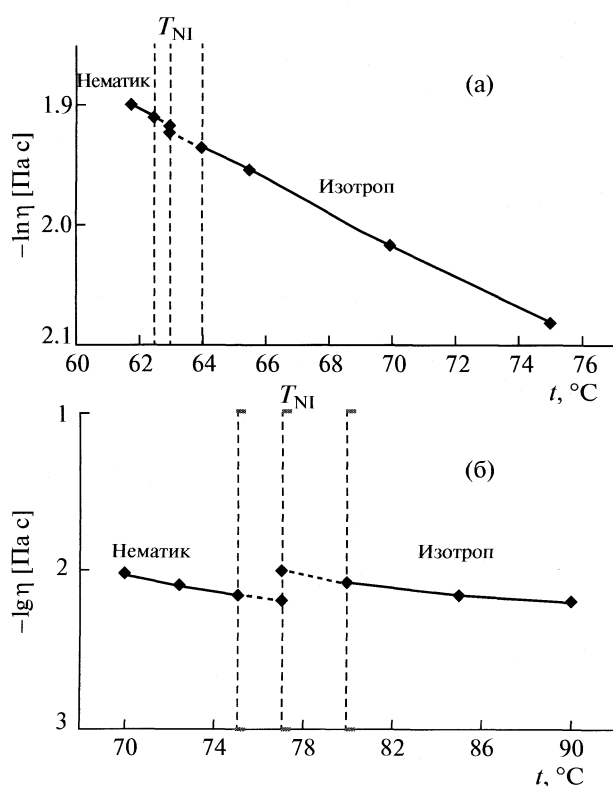
$$\eta_0 = \left(\frac{hN}{V} \exp(-\Delta S/R) \right). \quad (3)$$

При фазовом переходе нематик – изотропная жидкость величина η_0 изменяется на порядки, отражая структурные изменения в системе соединения II. Неизменность η_0 в случае соединения I связана, вероятно, с недостаточной точностью расчета из-за малого температурного интервала существования мезофазы. Но при этом, надо отметить, что энергии активации вязкого течения в нематической фазе и изотропной жидкости по данным работы [6], рассчитанных по Аррениусу, практически равны.

Работа выполнена в рамках гранта Министерства образования РФ РНП 2.1.1/3207.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demus D., Demus H., Zashke H. Flüssige Kristalle in Tabellen I, II. Leipzig VEB. Deut. Verlag 1974, 1984.
2. Бабков Л.М., Давыдова Н.И., Пучковская Г.А., Хакимов И.Н. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 1. С. 105.
3. Кучерепа Н.С., Самигуллин Ф.М., Малацон С.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2255.
4. Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1072.
5. Кузьмина Л.Г., Кучерепа Н.С., Родникова М.Н. // Кристаллография. 2008 Т. 53. № 6. С. 1079.
6. Клопов В.И., Аскаров Р.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1995. Т. 38. № 1–2. С. 110.
7. Самигуллин Ф.М., Нефедьев Е.С., Идиятуллин З.Ш. и др. // Матер. докл. VII научно-методической конф. стран Содружества “Современный физический практикум” Санкт-Петербург, 2002.
8. Reiner M., Schoenfeld-Reiner R. // Kolloid Z. 1933. В. 65. S. 44.
9. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: Колос, 2003. 277 с.
10. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 140 с.



Зависимости вязкости во всем температурном интервале жидкофазного состояния при постоянном напряжении сдвига 4.34 Па для *n*-(*n*-амилоксибензилиден)-*n*-толуидина (а) и *n*-(*n*-октилоксибензилиден)-*n*-толуидина (б).

УДК 543.422.25

СВЯЗЬ ЧАСТОТ И ВРЕМЕН СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯКР ^{35}Cl В HGeCl_3

© 2010 г. Г. К. Семин, Е. В. Брюхова, В. М. Бурбело

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

E-mail: semin@ineos.ru

Поступила в редакцию 19.12.2008 г.

Для кристаллических фаз HGeCl_3 найдено уравнение связи между частотами ЯКР ^{35}Cl и обратными временами спин-решеточной релаксации, позволившее выделить вклады в частоту ЯКР за счет ближнего и дальнего порядков окружения резонансного атома хлора. Определены изменения напряженности локальных электрических полей, обусловленные полем кристалла.

В работе [1] показано, что между изменениями частот ЯКР ^{35}Cl и соответствующими временами спин-решеточной релаксации может быть найдено уравнение связи следующего вида:

$$\frac{[(v_i - v_0) - k(W_i - W_0)]^2}{\Delta_v^2} - \frac{(W_i - W_0)^2}{\Delta_w^2} = \delta, \quad (1)$$

$$v_{\text{as}} = v_0 + \left(k + \frac{\Delta_v}{\Delta_w}\delta\right)(W_i - W_0), \quad (1a)$$

где v_i — частота ЯКР ^{35}Cl ; $W_i = T_{1i}^{-1}$ — обратное время спин-решеточной релаксации; v_0 и W_0 — смещенное начало координат, а Δ_v и Δ_w — параметры канонического уравнения гиперболы; $\delta = \pm 1$; k — тангенс угла наклона относительно осей координат. Здесь v_i и W_i — спектральные параметры ЯКР ^{35}Cl относятся к кристаллографически различным формально химически эквивалентным атомам хлора (см. $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$ в [1]). Уравнение (1) может быть также записано и в ином виде:

$$v_i = v_0 + k(W_i - W_0) \pm \frac{\Delta_v}{\Delta_w}(W_i - W_0 + \delta\Delta_w^2)^{1/2}, \quad (2a)$$

$$W_i = W_0 + \frac{k}{(k^2 - \Delta_v^2/\Delta_w^2)}(v_i - v_0) \pm \frac{\Delta_v/\Delta_w}{(k^2 - \Delta_v^2/\Delta_w^2)}((v_i - v_0)^2 + \delta\Delta_w^2(k^2 - \Delta_v^2/\Delta_w^2))^{1/2}. \quad (26)$$

Из (26) следует, что W определяется не только квадратичным, но и линейным по v членом [1]. В случае $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$ молекула располагается в кристаллической решетке в общем положении. Представляют несомненный интерес описательные возможности уравнения (1) в случае, если одна и та же молекула будет находиться в разных кристаллических решетках, поскольку ее собственные моменты инерции сохраняются. Для такого рода исследования были выбраны три кри-

сталлические фазы HGeCl_3 . Спектры ЯКР ^{35}Cl изучены для всех трех фаз при одной и той же температуре (77 К).

Для первой фазы обнаружена одна линия ЯКР ^{35}Cl . Это означает, что молекула HGeCl_3 располагается в кристаллической решетке на оси третьего порядка, совпадающей с направлением оси связи $\text{Ge}-\text{H}$. Во второй фазе наблюдается дублетный спектр, в котором высокочастотная линия ЯКР имеет удвоенную интенсивность, т.е. молекула в кристалле располагается на плоскости симметрии, проходящей через связи $\text{H}-\text{Ge}-\text{Cl}$. Спектр ЯКР третьей фазы состоит из трех линий одинаковой интенсивности, т.е. молекула HGeCl_3 располагается в кристаллической решетке в общем положении.

Схема расположения линий ЯКР ^{35}Cl на шкале частот представлена на рис. 1. Измеренные частоты ЯКР (ν) и отвечающие им времена спин-решеточной релаксации (T_1) представлены в таблице. Кратность позиции передана в таблице повторением данных. Там же даны значения величин обратных времен спин-решеточной релаксации (W). Рассмотрение рис. 2 показывает, что совокуп-

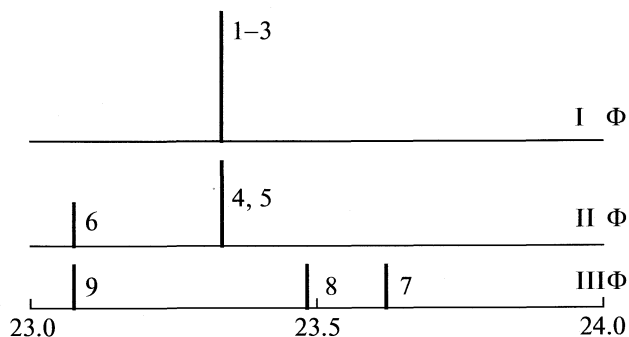


Рис. 1. Схема расположения спектральных линий ЯКР ^{35}Cl при 77 К в трех фазах (I, II и III) HGeCl_3 .

Спектральные параметры ЯКР ^{35}Cl при 77 К в ряду HGeCl_3

N	ν , МГц	T_1 , мс	W , с^{-1}	δ	$\nu_i - \nu_0$, МГц	ΔE_{zi} , МВ/см
I фаза						
1	23.336	10.12	98.85	—	0.0726	1.48
2	23.336	10.12	98.85	—	0.0726	1.48
3	23.336	10.12	98.85	—	0.0726	1.48
II фаза						
4	23.328	17.95	55.71	—	0.0646	1.32
5	23.328	17.95	55.71	—	0.0646	1.32
6	23.076	9.36	106.87	—	-0.1904	-3.89
III фаза						
7	23.620	22.81	43.84	+	0.3566	7.28
8	23.484	15.42	64.85	+	0.2206	4.50
9	23.071	12.52	79.86	+	-0.1924	-3.93

ность экспериментальных данных хорошо описывается уравнением (1) со следующими параметрами: $\nu_0 = 23.2634$ МГц, $\Delta\nu = 0.1922$ МГц, $W_0 = 77.4956 \text{ с}^{-1}$, $\Delta W = 20.3036 \text{ с}^{-1}$, $k = 4.606 \times 10^{-4}$, $n = 9$, $\pm \delta\nu = 0.025$ МГц. При этом пары сравнения $\nu(W)$ для I и II фаз соотносятся с ветвью уравнения (1), относящейся к $\delta = -1$, тогда как пары сравнения для III фазы к $\delta = +1$. Общее для трех фаз значение ν_0 относится к гипотетической решетке, в которой все химически эквивалентные атомы хлора являются также кристаллографически эквивалентными, т.е. можно полагать, что вклад ближнего порядка отсутствует или он одинаков для всех

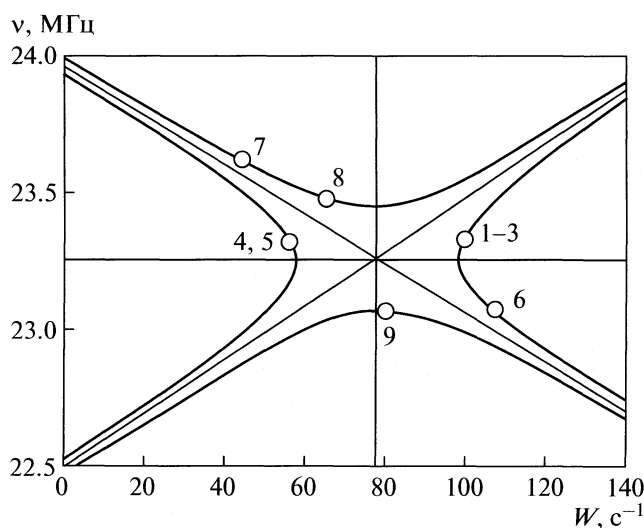


Рис. 2. Зависимость $\nu(W)$ для трех фаз HGeCl_3 при 77 К. Сплошные линии отвечают уравнению (1), точки — экспериментальным данным. Нумерация та же, что и в таблице.

фаз. Обычно считается, что наблюдаемая в твердом теле частота ЯКР содержит три вклада [2, 3]:

$$\nu_{i(\text{набл.})} = \nu_{\text{газ}} + \Delta\nu(\text{д.п.}) + \Delta\nu_i(\text{б.п.}). \quad (3)$$

Здесь $\nu_{\text{газ}}$ относится к изолированной молекуле в газовой фазе, $\Delta\nu(\text{д.п.})$ — сдвиг частоты за счет вклада дальних порядков окружения резонансного атома и $\Delta\nu_i(\text{б.п.})$ — вклад ближнего порядка окружения. Полагая, что

$$\nu_0 = \nu_{\text{газ}} + \Delta\nu(\text{д.п.}) \quad (4)$$

и определив разность наблюдаемых частот ν_i и ν_0 , можно получить вклад ближнего окружения

$$\nu_i - \nu_0 = \Delta\nu_i(\text{б.п.}) \quad (5)$$

высокохарактеристичная полевая постоянная для атома хлора $d\nu/dE_z$, связанного с атомом германия, хорошо известна. Она составляет 49 ± 2 Гц $\text{кВ}^{-1} \text{ см}$ [4, 5].

Если разделить значения $\Delta\nu_i$ на $d\nu/dE_z$, можно получить величины напряженности локальных электрических полей, направленных вдоль оси связи Ge—Cl; эти величины ΔE_{zi} приведены в таблице.

Экстраполируя (2а) к $W = 0$ (т.е. $T_1 \rightarrow \infty$), можно получить значение частоты для атома хлора в изолированной молекуле HGeCl_3 : $\nu_{\text{изол}} = 23.961 \pm 0.025$ МГц. Тогда разность

$$(\nu_0 - \nu_{\text{изол}}) = \Delta\nu_{\text{д.п.}} \quad (6)$$

Значение $\Delta\nu_{\text{д.п.}} = -0.6976 \pm 0.025$ МГц, т.е. твердотельный сдвиг составляет -2.91% от $\nu_{\text{изол}}$. Деля это значение на $d\nu/dE_z$, получим величину напряженности локального электрического поля в месте расположения атомного ядра при переходе от газа к твердому телу $\Delta E_z(\text{д.п.}) = -14.25 \pm 0.50$ МВ/см или -0.1425 ± 0.005 В/Å.

Таким образом, используя многокомпонентность исследованных спектров, можно с определенной мерой условности выделить все три слагаемых частот ЯКР ^{35}Cl HGeCl_3 (3) и определить соответствующие величины напряженности локальных электрических полей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семин Г.К., Раевский А.М., Кузнецов С.И., Брюхова Е.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 36.
2. Семин Г.К., Саатсазов В.В., Хоцянова Т.Л. // Там же. 1979. Т. 53. С. 29.
3. Семин Г.К., Саатсазов В.В., Бабушкина Т.А., Хоцянова Т.Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2450.
4. Семин Г.К., Богуславский А.А., Брюхова Е.В., Казаков В.П. // Там же. 1975. Т. 39. С. 2548.
5. Семин Г.К., Казаков В.П., Богуславский А.А., Брюхова Е.В. // Ядерный квадрупольный резонанс. Калининград: Изд. Калининградского гос. ун-та, 1976. С. 75.

УДК 536.722

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ VOCl_3 В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

© 2010 г. Н. Г. Дмитриева, П. А. Ромодановский, С. Н. Гридчин, П. Н. Воробьев

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

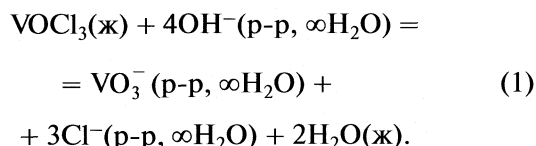
Поступила в редакцию 15.01.2009 г.

Прямой калориметрическим методом измерены энтальпии растворения жидкого окситрихлорида ванадия в разбавленных растворах гидроксида натрия при 298.15 К и значениях ионной силы $I = 0.3, 0.5, 1.0$ (NaClO_4). Из полученных экспериментальных данных рассчитана стандартная энтальпия образования жидкого VOCl_3 .

Стандартная энтальпия образования жидкого окситрихлорида ванадия(V) является ключевой величиной в термохимии соединений пятивалентного ванадия. Авторы [1] измерили энтальпии растворения VCl_4 , VCl_3 , VCl_2 и VOCl_3 в растворах гидроксида натрия в присутствии H_2O_2 . В таком же растворе, как и VOCl_3 , определена энтальпия растворения пентаоксида ванадия. При вычислении энтальпии образования VOCl_3 принято значение $\Delta_f H^\circ(\text{V}_2\text{O}_5, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = -1826.7 \text{ кДж/моль}$. Величина стандартной энтальпии образования VOCl_3 , по данным работы [1], равна $-836.8 \pm 16.7 \text{ кДж/моль}$. Этот же метод использовали авторы [2]. Ими получена величина $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж.}, 298.15 \text{ К}) = -741.4 \pm 2.09 \text{ кДж/моль}$. В работе [2] также пересчитали данные работы [1], используя значение $\Delta_f H^\circ(\text{V}_2\text{O}_5, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = -1560.6 \text{ кДж/моль}$ [3]. Исправленное значение для VOCl_3 получилось равным -711.3 кДж/моль . При использовании для расчета величины $\Delta_f H^\circ(\text{V}_2\text{O}_5, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = -1552.3 \text{ кДж/моль}$ [4] по данным работы [1] может быть получена величина $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж.}, 298.15 \text{ К}) = -702.9 \text{ кДж/моль}$. При этом на основании результатов работы [2] в справочнике [4] рассчитано значение $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж.}, 298.15 \text{ К}) = -735.6 \pm 5.4 \text{ кДж/моль}$, а в справочнике [5] принято значение $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж.}, 298.15 \text{ К}) = -734.7 \text{ кДж/моль}$. В работе [6] измерены энтальпии растворения металлического ванадия и жидкого VOCl_3 в бром-бромидных растворах при нескольких значениях ионной силы, и из полученных экспериментальных данных рассчитана величина $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж.}, 298.15 \text{ К}) = -701.67 \pm 1.04 \text{ кДж/моль}$.

Малочисленность и противоречивость имеющихся в настоящее время данных по стандартной энтальпии образования жидкого окситрихлорида

ванадия(V) обуславливает необходимость проведения дополнительного калориметрического исследования с использованием альтернативной экспериментальной методики. В частности, для определения величины $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж.}, 298.15 \text{ К})$ может быть использована следующая реакция:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе прямым калориметрическим методом измерены энтальпии растворения жидкого окситрихлорида ванадия в растворах гидроксида натрия (0.012–0.036 моль/л) при 298.15 К и значениях ионной силы $I = 0.3, 0.5, 1.0$ (NaClO_4). Для определения энтальпии растворения использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой [7, 8]. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой, были изготовлены из металлического тантала и тефлона. Для градуировки калориметрической установки мы использовали метод калибровки электрическим током до и после опыта. Чувствительность измерительной схемы на самом чувствительном диапазоне равна $1.28 \times 10^{-2} \text{ Дж}$. Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения хлорида калия квалификации “ос.ч.” в воде. Полученные результаты хорошо согласуются с наиболее надежными литературными данными [4, 9]. Например, нами получено значение $\Delta_{\text{sol}} H(\text{KCl}, \text{p-p}, 3255 \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) = 17408 \pm 18 \text{ Дж/моль}$, а в справочнике [4] приведена величина $17401 \pm 21 \text{ Дж/моль}$. Это свидетельствует об отсутствии заметных систематических погрешностей в работе калориметра.

Энтальпия растворения VOCl_3 в растворах гидроксида натрия при 298.15K

$m_{\text{VOCl}_3}, \text{ г}$	$c_{\text{NaOH}} \times 10^2, \text{ моль/л}$	$m \times 10^3, \text{ моль/кг}$	$m^{1/2} \times 10^2$	$Q, \text{ Дж}$	$-\Delta_{\text{sol}}H, \text{ кДж/моль}$
$I = 0.3$					
0.02074	1.20	2.944	5.426	40.67	339.94
0.02611	1.50	3.707	6.089	51.20	339.83
0.02672	1.23	3.729	6.107	52.47	340.29
0.03224	1.18	4.578	6.766	63.32	340.34
0.03877	2.23	5.504	7.419	76.08	340.13
0.04065	2.35	5.674	7.533	79.72	339.85
0.04263	2.45	6.053	7.780	82.94	340.11
0.05155	2.99	7.141	8.450	101.12	339.96
0.05310	3.10	7.540	8.683	104.37	340.62
0.06227	3.60	8.842	9.403	122.03	339.85
$I = 0.5$					
0.02122	1.23	3.007	5.483	41.48	338.80
0.02185	1.30	3.050	5.522	42.71	338.82
0.02547	1.45	3.555	5.963	49.82	338.98
0.02989	1.72	4.172	6.459	58.41	338.70
0.03008	1.74	4.262	6.528	58.81	338.83
0.03010	1.74	4.266	6.531	58.85	338.82
0.03023	1.75	4.220	6.496	59.09	338.76
0.03350	1.95	4.676	6.838	65.47	338.68
0.03492	2.00	4.874	6.981	68.26	338.80
$I = 1.0$					
0.02143	1.28	2.900	5.385	41.57	336.14
0.02224	1.29	3.009	5.486	43.18	336.46
0.02542	1.47	3.440	5.865	49.31	336.19
0.03061	1.77	4.142	6.436	59.38	336.16
0.03238	1.88	4.382	6.619	62.81	336.14
0.03244	1.88	4.389	6.625	62.93	336.23
0.03259	1.89	4.409	6.640	63.24	336.35
0.03960	2.29	5.358	7.320	76.81	336.18
0.04253	2.46	5.755	7.586	82.49	336.14
0.04759	2.76	6.440	8.025	92.38	336.39
0.05228	3.03	7.074	8.411	101.42	336.18
0.05371	3.09	7.267	8.525	104.22	336.31

Примечание. Величина $\Delta_{\text{sol}}H'(0.3) = -339.96 \pm 0.50$, $\Delta_{\text{sol}}H'(0.5) = -338.83 \pm 0.30$, $\Delta_{\text{sol}}H'(1.0) = -336.21 \pm 0.20$ кДж/моль; c_{NaOH} — исходная концентрация NaOH, Q — количество теплоты, выделившееся при растворении VOCl_3 в растворе NaOH, m_{VOCl_3} — навеска.

В работе использовали гидроксид натрия и перхлорат натрия квалификации “х.ч.”. При заполнении ампул окситрихлоридом ванадия на специальной установке [7] препарат квалификации “х.ч.” подвергался дополнительной очистке двукратной перегонкой. Очищенный препарат VOCl_3 анализировали методом редоксиметрии на ванадий и меркурометрически на хлорид-ион [10]. В результате анализа получили данные: V — 29.40%, Cl^- — 61.33% (теоретическое содержание: V — 29.40%, Cl^- — 61.37%). Все растворы готовили на свежеприготовленной бидистиллированной воде.

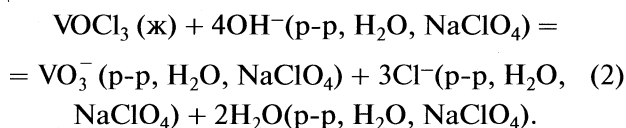
Исходный раствор калориметрического опыта готовили для каждой навески VOCl_3 . В мерную

колбу вместимостью 50.00 мл вносили необходимое количество бескарбонатного раствора гидроксида натрия (рассчитанное для фиксированной навески VOCl_3 с использованием программы RRSU [11] по ранее описанной схеме [12]) и перхлората натрия (для поддержания заданного значения ионной силы раствора). Раствор в колбе доводили до метки свежепрокипяченной дистиллированной водой. Для проведения калориметрического опыта приготовленный раствор пипеткой вместимостью 39.84 мл помещали в калориметрический стаканчик. В запаянной стеклянной ампуле находилась навеска VOCl_3 , взвешенная с точностью ± 0.05 мг. Экспериментальные данные

по энтальпиям растворения окситрихлорида ванадия в растворах NaOH приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения жидкого VOCl_3 в растворах гидроксида натрия при указанных концентрационных условиях можно представить следующей схемой:



Зависимости энтальпии растворения VOCl_3 от корня квадратного из моляльности ($m^{1/2}$) линейны, и угловые коэффициенты сравнительно невелики. Продолжения этих прямых отсекают на оси ординат отрезки, равные энтальпии растворения VOCl_3 при фиксированной ионной силе и бесконечном разведении по окситрихлориду ванадия. Полученные зависимости можно представить уравнением:

$$\Delta_{\text{sol}}H(I) = \Delta_{\text{sol}}H(I) + am^{1/2}, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{sol}}H(I)$ и $\Delta_{\text{sol}}H(I)$ – соответственно энтальпии растворения VOCl_3 при концентрации m и бесконечном разведении по окситрихлориду ванадия (при фиксированных значениях ионной силы $I = 0.3; 0.5; 1.0$ моль/л). Значения $\Delta_{\text{sol}}H(I)$, найденные методом наименьших квадратов, приведены в таблице.

Для вычисления энтальпии растворения VOCl_3 при нулевой ионной силе использовали уравнение с одним индивидуальным параметром [13]:

$$\Delta_{\text{sol}}H(I) - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta_{\text{sol}}H^0 + bI, \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{sol}}H(I)$ – энтальпия растворения VOCl_3 при бесконечном разведении по VOCl_3 и фиксированном значении ионной силы I ; $\Delta_{\text{sol}}H^0$ – энтальпия растворения VOCl_3 при нулевой ионной силе раствора; $\Psi(I)$ – теоретически вычисленная функция, зависящая от ионной силы; b – эмпирический коэффициент; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов (в данном случае $\Delta z^2 = 0$); $\Delta_{\text{sol}}H = -341.61 \pm 0.52$ кДж/моль.

Согласно схеме (1), стандартную энтальпию образования жидкого окситрихлорида ванадия(V) можно рассчитать по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15\text{K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{p-p, } \infty\text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K}) + \\ + 3\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p, } \infty\text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K}) + \\ + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15\text{K}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p, } \infty\text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K}) - \Delta_{\text{sol}}H^\circ(298.15\text{K}), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{VO}_3^-, \text{p-p, } \infty\text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K}) = -890.52 \pm 1.12$ кДж/моль [14], а величины $\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{p-p, } \infty\text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K}) = -167.11 \pm 0.21$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж},$

$298.15\text{K}) = -285.83 \pm 0.04$, $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p, } \infty\text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K}) = -230.036 \pm 0.084$ кДж/моль взяты из справочника [4]. При подстановке численных значений в уравнение (5) получаем $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15\text{K}) = -701.76 \pm 1.30$ кДж/моль (погрешность найденной величины определена как корень квадратный из суммы квадратов погрешностей соответствующих слагаемых).

Полученная величина $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15\text{K})$ практически совпадает с найденной нами ранее [6] по энтальпиям растворения металлического ванадия и жидкого VOCl_3 в бром-бромидных растворах (-701.67 ± 1.04 кДж/моль). Близость результатов, полученных с использованием двух независимых методик определения, может служить подтверждением их надежности. В качестве наиболее вероятного значения стандартной энтальпии образования жидкого окситрихлорида ванадия(V) следует принять соответствующее среднее взвешенное значение: $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{ж}, 298.15\text{K}) = -701.71 \pm 0.81$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruff O., Fridfich L // Z. Anorg. Chem. 1914. В. 89. S. 279.
2. Перфилова И.Л., Козлова И.В., Шукарев С.А., Васильева И.В. // Вестн. Ленинградск. ун-та. 1961. № 16. С. 130.
3. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. С. 268.
4. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Т. 10.
5. Wagman D.D., Evans W.H., Parker W.B. Selected Values of Thermodynamic Properties. NBS Technical Report Note 270-5. Washington: U.S. Government printing office, 1971.
6. Васильев В.П., Дмитриева Н.Г., Воробьев П.Н. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1728.
7. Васильев В.П., Воробьев П.Н., Дмитриева Н.Г. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 491.
8. Воробьев П.Н., Дмитриева Н.Г., Гридчин С.Н. // Там же. 2005. Т. 79. № 6. С. 991.
9. Parker W.B. Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965. В. 2. Р. 342.
10. Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Л. Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1961. Т. 3. 813 с.
11. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
12. Ромодановский П.А., Воробьев П.Н., Дмитриева Н.Г., Гридчин С.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2302.
13. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
14. Васильев В.П., Васильева В.Н., Дмитриева Н.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 10. С. 2520.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.723+544.4

ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ ГАБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕКСТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТЫХ ТЕЛ С ПРИВИТЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2010 г. О. А. Камалян

Ереванский государственный университет

E-mail: kamalyan@ysu.am

Поступила в редакцию 27.01.2009 г.

На основании результатов обработки данных по адсорбции бензола на поверхности кремнеземов с привитыми поверхностными соединениями показано, что возможности уравнения изотермы адсорбции БЭТ сильно ограничены. Для более надежного определения структурных характеристик таких сорбентов, вместо двухпараметрического уравнения изотермы адсорбции БЭТ предложено трехпараметрическое уравнение изотермы адсорбции ГАБ (Гунгенгейма–Андерсона–де Бура).

Несмотря на существенные ограничения, классическое уравнение изотермы многослойной адсорбции БЭТ (Брунауэр, Эмметт, Теллер) [1] широко используется при определении емкости адсорбционного монослоя и других физико-химических величин, необходимых для определения текстурных характеристик пористых тел различной природы. Во-первых это связано с общедоступностью его применения, во-вторых — оно рекомендовано IUPAC для оценки удельной поверхности в интервале относительных давлений паров адсорбтива $0.05 < p/p_s < 0.35$, так как обычно в этой области экспериментальные данные расположены на прямой, построенной в координатах БЭТ. В случае химически модифицированных сорбентов (ХМС), особенно с привитыми к поверхности органическими фрагментами, область относительных давлений сорбата, при которой соблюдается уравнение БЭТ, еще более сужается, вследствие резкого изменения химической природы исходного сорбента.

С целью увеличения надежности расчетов по изотермам адсорбции многими авторами предприняты попытки описания процесса адсорбции с учетом различных адсорбционных моделей, или с применением инертных сорбтивов (азот, аргон, криптон), с целью исключения специфических взаимодействий между адсорбентом и адсорбтивом. Однако из-за того, что при использовании указанных сорбтивов условия измерения изотерм адсорбции ($\sim -193^\circ\text{C}$) сильно отличаются от условий практического использования сорбентов, особенно с привитыми поверхностными соединениями, то полученные данные в определенной степени лишены практических значений.

Уравнение изотермы адсорбции Арановича [2] хорошо описывает экспериментальные данные для адсорбции бензола в более широкой области относительных давлений его паров (до $p/p_s = 0.75$). Одна-

ко в случае сорбентов с привитыми поверхностными соединениями, в частности кремнеземов с поверхностными фенильными группами, линейность уравнения изотермы адсорбции в соответствующих координатах соблюдается лишь до $p/p_s = 0.35$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Эксперименты проводились на вакуумной установке, схема которой приведена на рис. 1. Она позволяет не только провести химическое модифицирование поверхности кремнезема парами модификаторов, но и исследовать адсорбционные свойства полученных ХМС гравиметрическим методом. Образец кремнезема в виде таблетки, спрессованной без связующего под давлением 1500 кг/см^2 массой $\sim 0.1 \text{ г}$ и размерами $1 \times 1 \times 0.1 \text{ см}^3$, подвешенной к тонкой кварцевой спирали (чувствительность $4.35 \times 10^{-3} \text{ г/см}$), подвергали термовакуумной обработке при 500°C ($\sim 10^{-4}$ Торр) в течение 2 ч. После быстрого принудительного охлаждения образца до температуры $\sim 23^\circ\text{C}$, из ампулы 4 в гильзу с образцом впускались пары стирола. В этих условиях происходит хемосорбция стирола на поверхности кремнезема за счет поверхностных напряженных силоксановых мостиков, образующихся при частичном дегидроксигенировании поверхности кремнезема [3]. После удаления с поверхности кремнезема части не хемосорбированного стирола вакуумированием при температуре $\sim 23^\circ\text{C}$, проводили измерение изотерм адсорбции азота и бензола на поверхности химически модифицированного кремнезема.

Для описания процесса адсорбции бензола и азота на поверхности как исходного, так и модифицированного стиролом кремнеземов нами исследована возможность применения вместо двух-

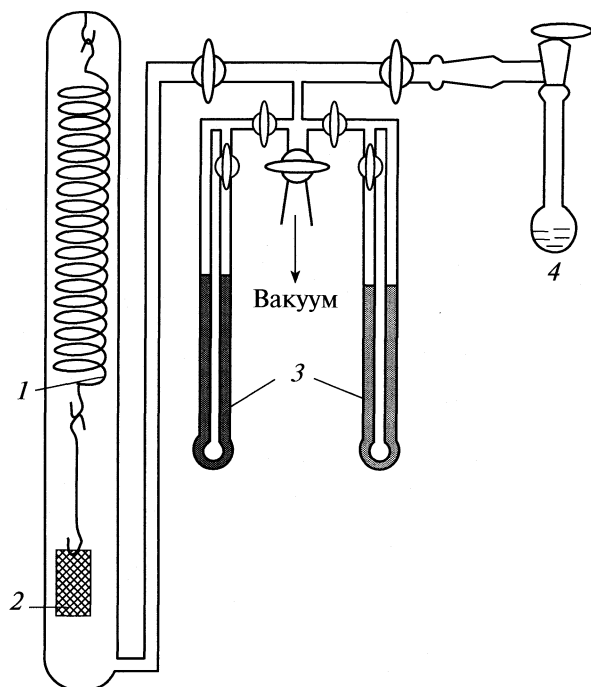


Рис. 1. Схема вакуумной установки для химического модифицирования поверхности кремнезёмов и исследования сорбционных свойств полученных ХМС: 1 – кварцевая спираль, 2 – таблетированный образец кремнезёма, 3 – манометры, 4 – ампула для модификатора или адсорбтива.

Исходя из предположения, что состояние адсорбата в адсорбционных слоях выше первого отличается от соответствующей жидкости, в уравнении адсорбции ГАБ вводится дополнительный параметр k . Он является критерием разности энтальпии (стандартного химического потенциала) жидкого сорбата и молекул, находящихся на втором и последующих адсорбционных слоях [4]. Варьированием величиной параметра k можно достичь соблюдения линейности уравнения ГАБ в соответствующих координатах вплоть до $p/p_s = 0.80$ (см. рис. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате обработки многочисленных данных по адсорбции азота и бензола на поверхности кремнезёмов с привитыми фрагментами олигостирола (см. таблицу) по уравнениям ГАБ и БЭТ выяснено, что всегда наблюдаются следующие закономерности:

$$\begin{aligned} v_{\text{мБ}}(\text{БЭТ}) &< v_{\text{мГ}}(\text{ГАБ}), \\ C_{\text{Б}}(\text{БЭТ}) &> C_{\text{Г}}(\text{ГАБ}), \end{aligned} \quad (3)$$

что было отмечено также авторами [5, 6].

Обычно $k < 1$, а при $k = 1$ уравнение (1) превращается в уравнение БЭТ, следовательно и:

$$\begin{aligned} v_{\text{мБ}}(\text{БЭТ}) &= v_{\text{мГ}}(\text{ГАБ}), \\ C_{\text{Б}}(\text{БЭТ}) &= C_{\text{Г}}(\text{ГАБ}). \end{aligned} \quad (4)$$

Параметр k в уравнении ГАБ можно интерпретировать также как показатель отличия исследуемого адсорбента от такого модельного адсорбента, при котором в достаточной степени соблюдаются допущения, с учетом которых построена теория полимолекулярной адсорбции БЭТ. Этот параметр, по видимому, может служить также мерой химического модифицирования поверхности минеральных сорбентов различными органическими фрагментами при использовании уравнения ГАБ для определения текстурных параметров ХМС, особенно при использовании бензола в качестве адсорбтива. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 2.

параметрического уравнения БЭТ трехпараметрического уравнения изотермы адсорбции ГАБ (Гутенгейм, Андерсон, де Бур):

$$F(\text{БЭТ}) \equiv \frac{a_0}{(1 - a_0)v(a_0)} = \frac{1}{C_{\text{Б}}v_{\text{мБ}}} + \frac{C_{\text{Б}} - 1}{C_{\text{Б}}v_{\text{мБ}}}a_0, \quad (1)$$

$$F(\text{ГАБ}) \equiv \frac{a_0}{(1 - ka_0)v(a_0)} = \frac{1}{C_{\text{Г}}kv_{\text{мГ}}} + \frac{C_{\text{Г}} - 1}{C_{\text{Г}}v_{\text{мГ}}}a_0, \quad (2)$$

где $v(a_0)$ – количество адсорбата на поверхности одного грамма адсорбента при $a_0 = p/p_s$, $v_{\text{мГ}}$ – емкость адсорбционного монослоя по уравнению ГАБ, $C_{\text{Г}}$ – постоянная уравнения ГАБ, $v_{\text{мБ}}$ – емкость монослоя по БЭТ, $C_{\text{Б}}$ – постоянная БЭТ.

Результаты расчетов изотерм адсорбции азота и бензола по БЭТ и ГАБ

$a, \%$	$v_{\text{мБ}},$ ммоль/г	$C_{\text{Б}}$	$v_{\text{мГ}},$ ммоль/г	$C_{\text{Г}}$	$v_{\text{мБ}},$ ммоль/г	$C_{\text{Б}}$	$v_{\text{мГ}},$ ммоль/г	$C_{\text{Г}}$	k
	По азоту				По бензолу				
0	3.49	24.15	4.13	20.18	1.27	15.77	1.66	13.65	0.92
1.0	3.16	22.19	3.86	19.36	1.19	14.25	1.35	12.47	0.90
2.0	3.08	20.85	3.45	18.24	1.02	12.34	1.22	11.36	0.88
3.0	2.86	18.32	2.76	15.73	0.93	10.48	1.16	9.75	0.72
4.0	2.67	16.96	2.29	13.98	0.90	9.70	1.08	7.12	0.69
5.0	2.51	15.87	1.98	12.80	0.84	6.63	0.91	5.67	0.64

Обозначение: a – содержание стирола по массе кремнезёма.

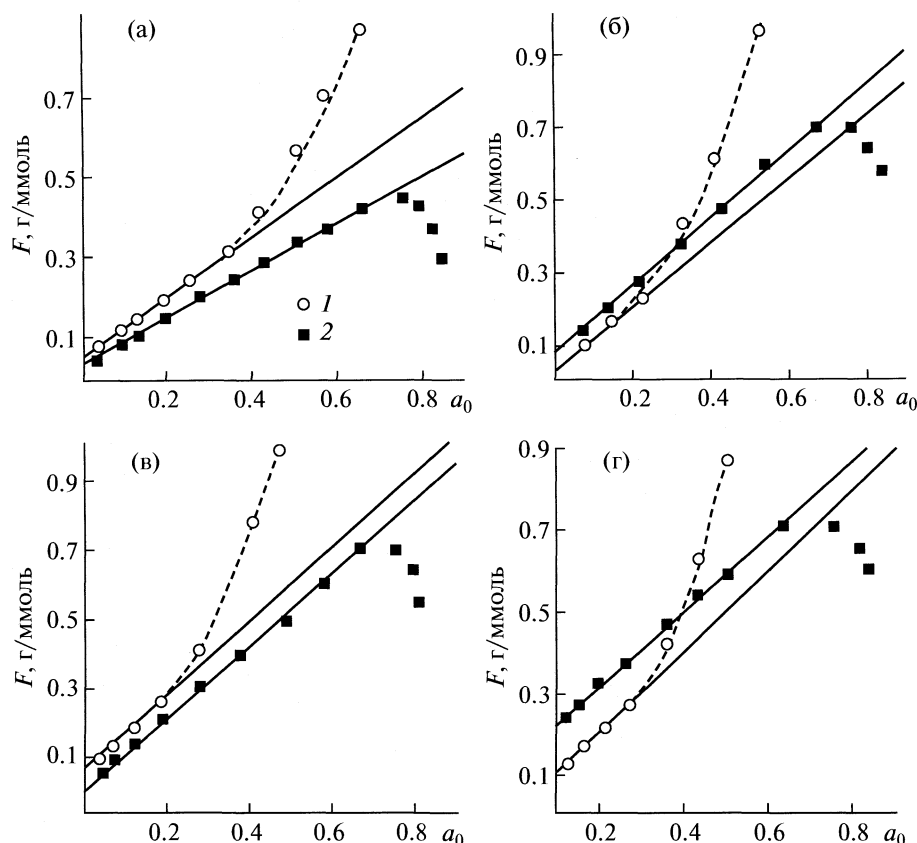


Рис. 2. Расположение экспериментальных точек (полученных по адсорбции бензола при 20°C) на прямых, построенных в координатах БЭТ (1) и ГАБ (2), для исходного образца (а) и с привитым к поверхности кремнезема стиролом (б – 2%, в – 3%, г – 5% по массе кремнезема); $k = 0.92$ (а), 0.88 (б), 0.72 (в), 0.64 (г).

При увеличении количества стирола (рис. 3), привитого к поверхности пористого кремнезема, не только существенно уменьшается область относительных давлений пар бензола, где соблюдается линейность уравнения БЭТ в соответствующих координатах, но и наблюдается уменьшение значения параметра k в уравнении ГАБ.

Таким образом, несмотря на некоторые трудности, возникающие при расчетах, использование вместо двухпараметрического уравнения изотер-

мы адсорбции БЭТ трехпараметрического уравнения изотермы адсорбции ГАБ позволяет не только увеличить надежность определения структурных характеристик сорбентов по адсорбции бензола (особенно с привитыми поверхностными соединениями), но и проследить за изменением химической природы поверхности сорбентов при их химическом модифицировании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunauer S. // The Adsorption of Gases and Vapours. Oxford: Clarendon Press, 1945.
2. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.
3. Nasuto R., Rozylo I.K., Mushegyan A.V. et al. // Chem. Anal. (Warsaw). V. 39. № 309. 1994. P. 310.
4. Timmermann E.O. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1989. № 1. V. 85. P. 1631.
5. Bizot H. // Using the GAB Model to Construct Sorption Isotherms. London: Applied Science Publishers, 1983.
6. Timmermann E.O. // Multilayer Sorption Parameters. BET or GAB Values? Coll. And. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003. V. 220. P. 235.

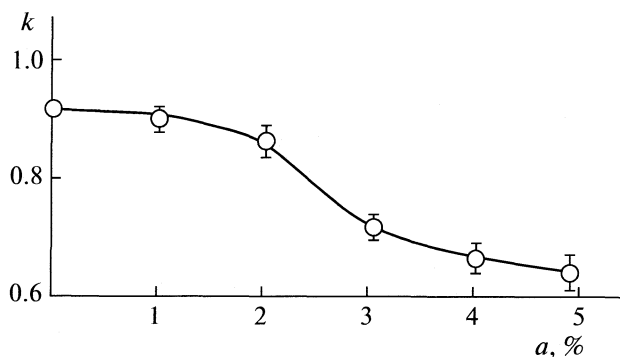


Рис. 3. Зависимость параметра k от количества стирола, привитого к поверхности кремнезема.

УДК 631.416:546.831

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦИРКОНИЯ ПОЧВАМИ

© 2010 г. Н. В. Гуламова

Курская государственная сельскохозяйственная академия

E-mail: gulamov@kursktelecom.ru

Поступила в редакцию 20.03.2008 г.

Рассмотрена сорбция ионов циркония серыми лесными почвами Центрального Черноземья. Приведена сорбционная форма уравнения изотермы распределения микрокомпонента для гетерогенной системы.

Сорбционные явления распространены в гетерогенных системах, т.е. в системах, где есть поверхность раздела фаз. К таким природным гетерогенным системам относится почва. Термин “сорбция” относится к почве весьма разнопланово, так как включает в себя все явления на границе “твердая фаза — раствор” и базируется на мономолекулярных взаимодействиях, таких как силы Ван-дер-Ваальса, ион-дипольное взаимодействие, гидрофобные и водородные связи, ионный и лигандный обмен, хемосорбция, магнитное притяжение и др. Компонентами почвы, участвующими в сорбции микрокомпонентов, в т.ч. и ионов циркония (IV) являются: оксиды (водные, аморфные) — главным образом железа и марганца и в гораздо меньшей степени алюминия и кремния; карбонаты, фосфаты, сульфиды, основные соли, глины, а также органическое вещество и живые организмы.

Среди всех этих компонентов глинистые минералы, водные оксиды металлов и органическое вещество (гумус) считаются наиболее важными группами, которые участвуют и конкурируют между собой в процессах сорбции микроэлементов. Реакции ионного обмена играют основную роль в процессах сорбции в целом. В сорбцию могут включаться и другие процессы, например, осаждение и соосаждение.

Исследования по изучению сорбции ионов циркония почвами в литературных источниках практически отсутствуют. Известно лишь то, что цирконий в почвах находится в пылевой фракции в виде минерала циркона ($ZrSiO_4$) [1]. По данным [2] незначительная часть циркония находится в коллоидном состоянии и может сорбироваться глинистыми минералами типа монтмориллонита. Цирконий относится к малоподвижным элементам, в ландшафте не образует водорастворимых соединений, слабо мигрирует с органическими комплексами, устойчив к действию неорганических кислот, а под действием щелочей ионы циркония (IV) образуют желатинообразный осадок

состава $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Характерной особенностью иона циркония (IV) является образование комплексных соединений.

Установить механизм сорбции ионов циркония почвами — задача сложная и в этом направлении прежде всего необходимо установить кинетику сорбции. Определить какая из стадий кинетики лимитирует время сорбции диффузионная или химическая? В диффузионной же кинетике можно выделить два вида:

1) внешнедиффузионная кинетика, которая характеризуется временем перехода ионов из раствора к сорбенту;

2) внутридиффузионная кинетика, характеризующаяся временем перехода сорбируемых ионов внутри самого сорбента. Химическая же кинетика сорбции характеризуется временем химического взаимодействия сорбируемых ионов с сорбентом.

В изучение статистики и динамики сорбции крупный вклад внесли работы [3–5]. В монографии [6] описаны качественные и количественные закономерности гетерогенного распределения ионов в статических и динамических условиях при осаждении и соосаждении. Как показал наш эксперимент, кинетика сорбции ионов циркония серой лесной почвой имеет смешанный характер, то есть наблюдается диффузионная и химическая кинетика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования заключались в имитации хода анализа путем холостого опыта при кинетических условиях: время, температура, pH раствора и др. В анализе почвы важным моментом являлось установление дефицита или избытка микрокомпонента циркония (IV), обменных или подвижных его форм. В равновесные системы, определяющие гетерогенные формы сорбционной активности при моделировании жидкой фазы вносили рабо-

чий стандартный раствор циркония (IV) из соединения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с концентрацией 0.001 мг/мл.

Характер распределения ионов циркония (IV) определяется физико-химическими характеристиками состава почвы. Нами изучен физико-химический состав серой лесной почвы (горизонт $A_{\text{пах}}$, глубина 0–20 см), который имеет следующие характеристики:

- плотность твердой фазы почвы, представляет отношение массы твердой фазы сухого вещества к массе равного объема воды и составляет 2.6;
- содержание гигроскопической воды составляет 3.25%;
- содержание физической глины (частиц <0.01 мм) – 22.2%;
- содержание физического песка (частиц >0.01 мм) – 77.8%;
- разновидность почвы по гранулометрическому составу – суглинок легкий [1];
- содержание гумуса 3.84%;
- содержание Al – 5.48 – 8.20 г/кг почвы; Fe – 9.68–15.57 мг/кг;
- содержание подвижного циркония в почвенной вытяжке – 11.73×10^{-3} – 25.40×10^{-3} мг/мл;
- содержание валового циркония в почве, – 70–75 мг/кг;
- содержание N – 69–125 мг/кг; P_2O_5 – 149–570 мг/кг; K_2O – 60–140 мг/кг;
- pH_{H_2O} 6.78, pH_{KCl} 5.62.

Обработка экспериментальных данных, построение функциональных графических моделей выполнены с помощью программного обеспечения Excel 2000, StatSoft Statistica v6.0 и Mathcad 200li Professional. Достоверность различий средних значений оценивали по критерию Стьюдента.

В ходе эксперимента по межфазному распределению циркония (IV) в процессе сорбции серыми лесными почвами отмечено разделение стадий его внешнего и внутреннего массопереноса. В пределах жидкой фазы перенос молекул растворенного вещества осуществлялся посредством молекулярной диффузии. Константа распределения (K) в кинетических условиях является характеристической постоянной величиной для микрокомпонента в гетерогенной среде.

$$K = c_s/c_l, \quad c = Kc_l, \quad K = \text{const}, \quad (1)$$

где $K = \exp[(\mu_s - \mu_l)/RT]$ – константа распределения; c_s – молярная концентрация компонентов в твердой фазе, c_l – молярная концентрация компонентов в жидкой фазе, μ_l – значение химического потенциала жидкой фазы (осадка почвенного раствора), μ_s – значение химического потенциала твердой фазы.

В состоянии равновесия химические потенциалы микрокомпонента в обеих фазах равны:

$$\mu_l = \mu_s, \quad (2)$$

$$\text{или} \quad \mu_{0,l} + RT \ln c_l = \mu_{0,s} + RT \ln c_s, \quad (3)$$

где μ_0 – значение химического потенциала в стандартном состоянии, $T = \text{const}$.

Из уравнения (3) следует:

$$c_s/c_l = \exp\left(\mu_{0,s} - \frac{\mu_s - \mu_l}{RT}\right). \quad (4)$$

Таким образом, уравнение (1) можно рассматривать как уравнение изотермы распределения микрокомпонента в гетерогенной системе “твердая фаза – раствор”.

Однако, уравнению (1) можно придать “сорбционную” форму изотермы распределения микрокомпонента:

$$c_s = Kc_l, \quad \frac{X}{m} \delta_s = Kc_l, \quad (5)$$

$$\frac{X}{m_s} = S, \quad S = \frac{K}{\delta_s} c_l; \quad K_d = \frac{K}{\delta_s}; \quad S = K_d c,$$

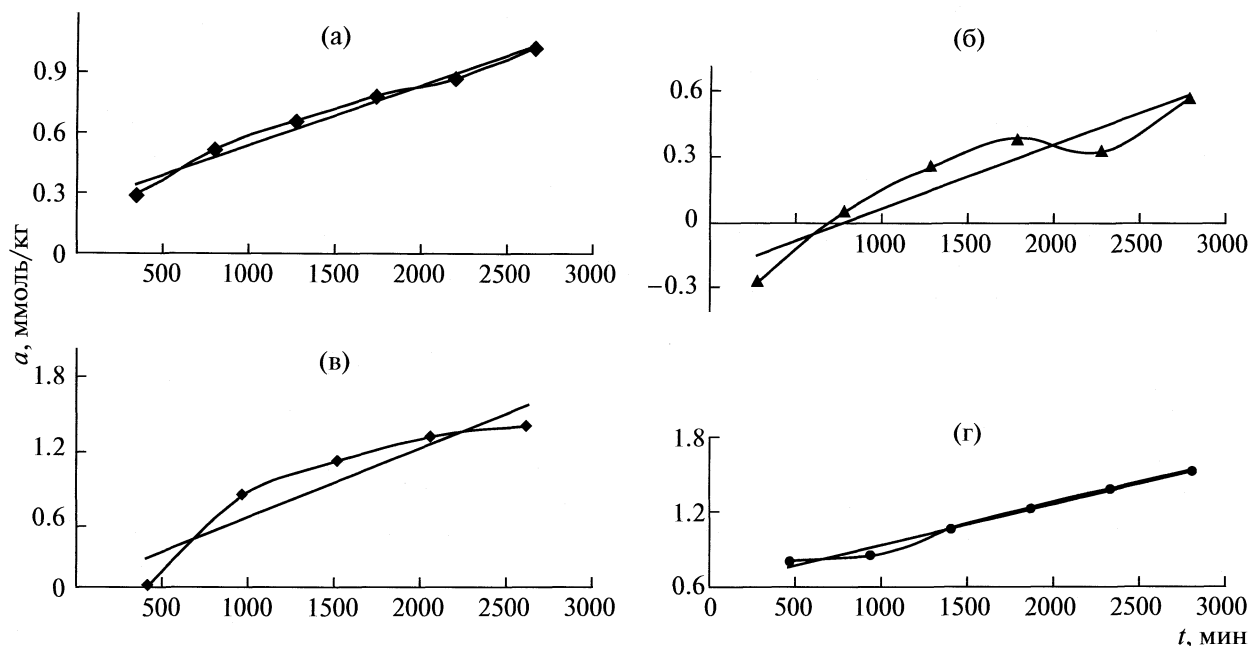
где S – масса микрокомпонента, приходящаяся на единицу массы осадка, $c = c_l$ – концентрация микрокомпонента в растворе, K_d – константа сорбции, X – масса микрокомпонента в осадке, m_s – масса осадка, δ_s – плотность осадка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе проведенного эксперимента нами подтвержден механизм ионообменной сорбции циркония (IV) серыми лесными почвами Центрального Черноземья. Интенсивность связывания ионов металлов почвами зависит от pH. Наиболее прочно ионы металлов связаны почвами тяжелого гранулометрического состава при нейтральной среде, при низких значениях pH сорбционная способность глины и гумуса снижается.

Кинетику сорбции ионов циркония (IV) серыми лесными почвами проводили при pH 6.6–7.0 в течение трех суток. Оптимальное время установления динамического сорбционного равновесия составило 1757 мин. Далее кинетические характеристики оставались постоянными, но при этом надосадочный раствор, представляющий богатую микрофлорой почвенную вытяжку, начинал “цвести” и портиться.

Таким образом, экспериментально установлено, что максимальная адсорбция происходит за 1757 мин, а так как почвенные вытяжки не хранятся более трёх суток, то последующие исследования по изучению статической сорбции проводили через двое суток после закладки эксперимента (считая, что наступило динамическое равновесие). Результаты эксперимента по изучению кинетики



Кинетические зависимости сорбции ионов циркония (IV) в модельных гетерогенных системах с фоновым содержанием циркония (мкг/кг): 126 (а), 210 (б), 294 (в), 840 (г) и pH 6.7 (а), 6.8 (б, в), 7.0 (г).

сорбции иона циркония (IV) почвами представлены на рисунке.

Таким образом, рисунок иллюстрирует, что адсорбция циркония (IV) серыми лесными почвами осуществляется практически линейно в соответствии с эмпирической изотермой сорбции. Сведения о характере сорбции и свойствах сорбента могут быть получены из изотермы сорбции, характеризующей зависимость сорбционной способности (а) от концентрации (с) сорбируемого компонента при постоянной температуре: $a = f(c)$. Полученные изотермы практически линейны вплоть до точки бифуркации (начало изгиба), это даёт основание утверждать, что в точке бифуркации проекция её на ось абсцисс указывает на величину концентрации, равную сорбционной емкости (СЕ) гумусовой кислоты. При определённой концентрации происходит насыщение функциональных групп гумусовых кислот ионами элемента, т.е. протекает процесс хемосорбции по типу ионного обмена, а не поверхностная адсорбция.

Таким образом, гетерогенное распределение ионов циркония (IV) серыми лесными почвами происходит количественно по типу линейной изотермы сорбции. Существенное влияние на распределение ионов микрокомпонента оказывают их химические свойства, скорость, порядок добавления реагентов, процесс старения осадка,

кислотность раствора, время, температура и другие факторы.

Изучение кинетических, статических и других закономерностей распределения, накопления ионов циркония и теоретическая интерпретация их является актуальным для физической химии как прикладной науки в свете концепции биогеохимического мониторинга ландшафта в Центральном Черноземье, с помощью которой можно осуществлять контроль за миграцией ионов циркония в системе «почва – растение – животные – человек».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Протасова Н.А., Щербаков А.П. Микроэлементы (Cr, V, Ni, Mn, Zn, Cu, Co, Ti, Zr, Ga, Be, Ba, Sr, B, I, Mo) в черноземах и серых лесных почвах Центрального Черноземья. Воронеж: ВГУ, 2003. 367 с.
2. Degenhardt H. // *Geochim et Cosmochim. Acta*. 1957. В. 11. Н.4.S. 279.
3. Ratner A.P. // *J. Chem. Phys.* 1933. V. 1. № 11. P. 789.
4. Henderson L.M., Kracek F.C. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927. V. 49. № 3. P. 738.
5. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: 1964. 135 с.
6. Жукова Л.А. Теория статического и динамического осаждения и соосаждения ионов. М.: Энергоиздат, 1981. 80 с.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 83, 2009 г.

- Абакумов Г.А. 1417–1421 (1257–1261)
Абдинов Д.Ш. 2336–2338 (2133–2135)
Абдинова Г.Дж. 2336–2338 (2133–2135)
Авдеев В.В. 1161–1164 (1022–1025)
Авдеев М.В. 1275–1280 (1129–1133)
Аврамов Р.П. 753–757 (649–653)
Агеева Е.С. 2250–2254 (2050–2053)
Агеенко В.Н. 299–305 (231–237)
Аграновский И.Е. 76–83 (63–70)
Акопян М.Е. 132–141 (116–124)
Аксенова В.В. 2113–2123 (1924–1934)
Алдошин С.М. 37–42 (29–33)
Алексеев Н.И. 72–75, 1327–1332 (59–62, 1176–1181)
Алексеева О.В. 1320–1326 (1170–1175)
Алешкова М.М. 852–855 (737–740)
Али-заде Р.А. 1333–1337 (1182–1186)
Алиев М.М. 978–984 (854–860)
Алиева Т.Д. 2336–2338 (2133–2135)
Алиханян А.С. 826–829 (713–716)
Альпер Г.А. 56–61, 1942–1947 (45–49, 1757–1762)
Альтман И.С. 76–83 (63–70)
Альтшулер Г.Н. 1171–1174 (1032–1035)
Андреев Ю.Я. 1953–1959 (1768–1774)
Андреева И.В. 590–592 (503–505)
Аникина П.В. 811–817 (699–704)
Анимица И.Е. 262–268, 269–274 (197–202, 203–208)
Анникова Л.А. 122–126 (107–110)
Антипова М.Л. 1942–1947 (1757–1762)
Анчербак С.Н. 246–251 (182–186)
Апполонова С.А. 607–614, 615–624 (513–519, 520–529)
Арапов О.В. 72–75, 2124–2129 (59–62, 1935–1939)
Арапова А.В. 1417–1421 (1257–1261)
Арапова Т.Я. 837–842 (724–728)
Аркатова Л.А. 726–732 (624–629)
Артёмов В.Г. 769–775 (663–669)
Артюхов А.А. 1544–1547 (1376–1379)
Артюшенко П.В. 753–757 (649–653)
Асабина Е.А. 1222–1227 (1078–1083)
Аснин Л.Д. 643–648, 1356–1359 (547–551, 1204–1207)
Астапов А.В. 1016–1020, 1165–1168 (885–889, 1026–1029)
Атамась А.А. 880–888 (763–770)
Атамась Н.А. 880–888 (763–770)
Атякшева Л.Ф. 391–396 (318–323)
Аутлов С.А. 860–867 (745–751)
Афанасьев В.Н. 2271–2275 (2069–2073)
Ахундова Н.М. 2336–2338 (2133–2135)
Бабушкин Д.Э. 972–977 (849–853)
Баграташвили В.Н. 985–992 (861–867)
Багровская Н.А. 1320–1326 (1170–1175)
Баделин В.Г. 468–472, 1267–1270 (388–391, 1121–1124)
Бадун Г.А. 356–360 (285–289)
Базанов М.И. 903–910, 993–995 (785–791, 868–869)
Базарнова Н.Г. 860–867 (745–751)
Байдаков В.Г. 1936–1941 (1751–1756)
Бакланова И.В. 262–268 (197–202)
Балакирев В.Ф. 672–675 (575–577)
Балашов А.М. 90–93 (77–80)
Балмасова О.В. 1156–1160 (1018–1021)
Баранова И.В. 1228–1231 (1084–1087)
Барсукова Л.Г. 2165–2168 (1972–1975)
Басаргин Н.Н. 2148–2152 (1957–1960)
Батаев В.А. 94–105 (81–90)
Бахтеев С.А. 2395–2397 (2188–2190)
Бацанов С.С. 1199–1200, 1591–1593, 2024–2029, 2185–2186 (1058–1059, 1419–1421, 1836–1841, 1991–1992)
Бежок В.С. 2044–2048 (1855–1859)
Белашенко Д.К. 329–333 (260–264)
Белеванцев В.И. 1250–1254 (1106–1110)
Белоцерковская В.Ю. 972–977 (849–853)
Белый А.С. 2238–2243 (2039–2044)
Беляева К.С. 847–851 (732–736)
Бердюгин В.В. 2297–2305 (2095–2102)
Березин Д.Б. 830–836, 1480–1486 (717–723, 1315–1320)
Березин М.Б. 830–836, 903–910, 1480–1486 (717–723, 785–791, 1315–1320)
Березина Н.М. 903–910 (785–791)
Березина Н.П. 122–126 (107–110)
Березкин В.Г. 2153–2157 (1961–1965)
Березовский Г.А. 2015–2019 (1827–1831)
Берлинский И.В. 2221–2226 (2022–2027)
Бисенгалиева М.Р. 306–312 (238–244)
Битюцкий В.А. 62–67 (50–55)
Блинникова З.К. 541–549 (457–464)
Блиновсков Я.Н. 954–960 (832–838)
Бобков В.В. 1115–1120 (979–983)
Бовкуненко О.П. 1271–1274 (1125–1128)
Богдановская В.А. 2039–2043, 2244–2249 (1850–1854, 2045–2049)
Боднарчук И.А. 1275–1280 (1129–1133)
Божевольнов В.Е. 84–89 (71–76)
Боженко К.В. 1302–1309 (1153–1159)
Боженкова Г.С. 856–859 (741–744)
Бойцов В.Н. 370–374, 550–556, 2352–2357 (298–302, 465–470, 2149–2154)

- Бокарева О.С. 94–105 (81–90)
Бокшиц Ю.В. 528–533 (444–449)
Болодьян И.А. 719–725 (618–623)
Бондарева Е.В. 2339–2346 (2136–2143)
Бондарева Л.П. 961–966, 1021–1025 (839–843, 890–894)
Бондарь Л.А. 2318–2321 (2115–2118)
Борангазиева А.К. 852–855 (737–740)
Борисов Ю.А. 486–492 (405–411)
Борисова Н.В. 784–790 (677–682)
Боровков В.Ю. 361–369, 2318–2321 (290–297, 2115–2118)
Боченков В.Е. 1315–1319 (1165–1169)
Бронников С.В. 17–19, 1872–1876 (10–12, 1689–1693)
Брыксин А.Е. 1544–1547 (1376–1379)
Брюхова Е.В. 2398–2400 (2191–2193)
Бубнов М.П. 1417–1421 (1257–1261)
Бугерко Л.Н. 784–790 (677–682)
Будникова Ю.Г. 2169–2174, 2367–2374 (1976–1980, 2163–2169)
Букин Г.В. 1085–1089 (951–954)
Булавин Л.А. 880–888 (763–770)
Буракова Е.Н. 697–703, 1433–1441 (598–603, 1271–1279)
Бурбело В.М. 2398–2400 (2191–2193)
Буряк А.К. 633–637, 638–642, 655–660 (537–541, 542–546, 558–564)
Бутман М.Ф. 152–155, 220–229 (134–137, 158–166)
Бучаченко А.Л. 1817–1823 (1637–1642)
Бушуев Ю.Г. 733–740 (630–636)
Быков В.И. 709–718 (609–617)
Быкова Т.А. 20–26 (13–19)
Бычкова С.А. 877–879, 1214–1216, 2268–2270 (760–762, 1070–1072, 2066–2068)
Бяков В.М. 280–285 (214–219)

Вавилова В.Н. 2367–2374 (2163–2169)
Валитов М.И. 2367–2374 (2163–2169)
Вандышев В.Н. 2384–2386 (2177–2179)
Ванников А.В. 2096–2101 (1907–1912)
Варламов В.Т. 1888–1895 (1704–1711)
Варламова Т.М. 2085–2088 (1896–1899)
Варнавальская О.А. 68–71 (56–58)
Варфоломеева В.В. 633–637, 655–660 (537–541, 558–564)
Василёв В.А. 473–476 (392–395)
Ващенко С.В. 528–533 (444–449)
Ведмидь Л.Б. 672–675 (575–577)
Ведь О.В. 1942–1947 (1757–1762)
Вейцман Э.В. 207–212 (145–150)
Величина Л.М. 1531–1538 (1363–1370)
Веревкин С.П. 697–703, 1433–1441, 2211–2220 (598–603, 1271–1279, 2013–2021)
Вережников В.Н. 2339–2346 (2136–2143)
Веселов И.Н. 1121–1126 (984–989)
Викторова Е.Н. 375–379 (303–307)
Вирюс Э.Д. 625–632 (530–536)
Вишнецкая М.В. 2057–2061 (1868–1872)
Власова Н.Н. 1139–1142 (1002–1005)
Водянкина О.В. 1232–1237, 1539–1543 (1088–1093, 1371–1375)
Возчикова С.А. 37–42 (29–33)
Волков А.А. 769–775 (663–669)
Волков А.В. 993–995 (868–869)
Волков И.О. 1904–1910 (1720–1726)
Володин В.Н. 2005–2010, 2187–2189 (1817–1822, 1993–1995)
Волошиновский А.С. 1238–1245 (1094–1101)
Воронова Г.А. 1539–1543 (1371–1375)
Воронова М.И. 943–947 (822–825)
Воронцов А.В. 1281–1292 (1134–1144)
Воротынцев В.М. 1228–1231 (1084–1087)
Воротынцев И.В. 939–942 (818–821)
Восков А.Л. 704–708 (604–608)
Воскресенская О.О. 1079–1084 (945–950)
Воте Э. 791–797 (683–688)
Ву Тхи Зуен 463–467, 1073–1078 (383–387, 939–944)
Выскребенцев А.С. 1471–1479 (1307–1314)
Вяткин А.Ф. 2044–2048 (1855–1859)

Гавико В.С. 1338–1345 (1187–1193)
Гавлина О.Т. 2325–2329 (2122–2126)
Гаврилкин С.М. 2185–2186 (1991–1992)
Гавричев К.С. 407–413, 1032–1038 (327–333, 901–906)
Гагарин А.Н. 1487–1492 (1321–1325)
Гадомский С.Я. 1888–1895 (1704–1711)
Галактионова Л.В. 726–732 (624–629)
Галимова Н.А. 1904–1910 (1720–1726)
Гамаюнова Т.В. 939–942 (818–821)
Гаркушина И.С. 142–146 (125–128)
Гасанов М.А. 1352–1355 (1200–1203)
Гаспар А.Б. 1085–1089 (951–954)
Гашимов А.М. 1352–1355 (1200–1203)
Георгиева М.К. 697–703, 1433–1441 (598–603, 1271–1279)
Герасимов Т.Н. 1992–1994 (1807–1809)
Гессе Ж.Ф. 477–480 (396–399)
Глаголев Н.Н. 985–992 (861–867)
Гладилов Д.Ю. 1986–1987, 1988–1991 (1800–1801, 1802–1806)
Глухарева Н.А. 843–846, 2322–2324 (729–731, 2119–2121)
Гнидой И.П. 1544–1547 (1376–1379)
Гнусин Н.П. 122–126 (107–110)
Годунов И.А. 94–105 (81–90)
Гойворонская Ю.И. 856–859 (741–744)
Головачева А.Ю. 661–671 (565–574)
Головина Н.И. 37–42, 1302–1309 (29–33, 1153–1159)
Головкин А.В. 2289–2296, 2387–2390 (2087–2094, 2180–2183)
Голод Т.Ю. 1238–1245 (1094–1101)
Голубина Е.В. 1463–1470 (1300–1306)

- Голубина Е.Н. 1384–1390 (1230–1235)
 Голубь А.С. 346–350 (276–280)
 Гольдштрах М.А. 1960–1965 (1775–1780)
 Гончаров О.Ю. 2205–2210 (2007–2012)
 Гопин А.В. 84–89 (71–76)
 Горбунова Ю.Г. 2096–2101 (1907–1912)
 Гордолопов Ю.А. 1199–1200 (1058–1059)
 Горина Е.А. 2231–2237 (2032–2038)
 Горшков В.И. 2325–2329 (2122–2126)
 Гостев Б.В. 2137–2144 (1946–1953)
 Граждан К.В. 1918–1921 (1734–1736)
 Грачёв Е.В. 1427–1432 (1266–1270)
 Гребенников С.Ф. 765–768, 1346–1351 (660–662, 1194–1199)
 Грибченкова Н.А. 826–829 (713–716)
 Григорчак И.И. 575–579 (488–492)
 Григорьев Е.И. 534–540 (450–456)
 Григорьев Ф.В. 661–671 (565–574)
 Григорьева Л.В. 596–597 (509–510)
 Гридчин С.Н. 51–55, 156–160, 1059–1063, 1995–1997 (41–44, 138–142, 926–929, 1810–1812)
 Гришин А.Е. 152–155, 220–229 (134–137, 158–166)
 Гришина Е.П. 1026–1031, 2072–2075 (895–900, 1883–1886)
 Гришина А.Д. 2096–2101 (1907–1912)
 Громов В.Ф. 1992–1994 (1807–1809)
 Груздев В.А. 62–67 (50–55)
 Грязнова Т.В. 2169–2174 (1976–1980)
 Гудилин Е.А. 1442–1446 (1280–1284)
 Гулакова Е.Н. 1178–1182 (1039–1043)
 Гуревич В.М. 407–413, 1032–1038 (327–333, 901–906)
 Гусева Л.Н. 911–917 (792–797)
 Даванков В.А. 541–549, 996–999, 1356–1359, 1405–1416 (457–464, 870–873, 1204–1207, 1247–1256)
 Давлетбаева С.В. 733–740 (630–636)
 Давлятшин Д.И. 2289–2296, 2387–2390 (2087–2094, 2180–2183)
 Данилова Е.А. 1877–1883 (1694–1700)
 Дембо К.А. 758–764 (654–659)
 Демин А.А. 118–121 (103–106)
 Демин А.В. 2352–2357 (2149–2154)
 Демина О.А. 122–126 (107–110)
 Демьянов П.И. 2102–2112 (1913–1923)
 Денисов Е.Т. 441–449 (361–369)
 Денисова Т.А. 262–268 (197–202)
 Денисова Т.Г. 441–449 (361–369)
 Десенко С.М. 1518–1522 (1350–1354)
 Дикунец М.А. 607–614, 615–624 (513–519, 520–529)
 Дмитриев И.Д. 1814–1816 (1634–1636)
 Дмитриева Н.Г. 1995–1997 (1810–1812)
 Дмитриенко С.Г. 649–654 (552–557)
 Долгих О.В. 463–467, 1073–1078 (383–387, 939–944)
 Домрачев Г.А. 1451–1456, 2231–2237 (1289–1294, 2032–2038)
 Дорофеев С.Г. 1960–1965 (1775–1780)
 Дробилова О.М. 481–485, 2030–2038 (400–404, 1842–1849)
 Дроздов В.А. 2238–2243 (2039–2044)
 Дуда Т.А. 758–764 (654–659)
 Дупал А.Я. 798–800, 1391–1393 (689–691, 1236–1238)
 Дурденко Е.Н. 1966–1974 (1781–1788)
 Дуров В.А. 1127–1138 (990–1001)
 Душина С.В. 1918–1921 (1734–1736)
 Дышин А.А. 275–279 (209–213)
 Дьяконов Г.С. 1005–1015 (875–884)
 Дьяконов С.Г. 1005–1015 (875–884)
 Дюсенгалиев А.К. 486–492 (405–411)
 Дюсенгалиев К.И. 486–492 (405–411)
 Егоров Г.И. 805–810, 2260–2267 (693–698, 2058–2065)
 Егорочкин А.Н. 1553–1557 (1384–1388)
 Ежов Ю.С. 242–245 (179–181)
 Ежова Н.М. 142–146 (125–128)
 Елисеева О.В. 275–279 (209–213)
 Елисеева Т.В. 1948–1952, 2145–2147 (1763–1767, 1954–1956)
 Емелина Т.Б. 1064–1068 (930–934)
 Емельяненко В.Н. 697–703, 1433–1441, 2211–2220 (598–603, 1271–1279, 2013–2021)
 Емельяненко Н.В. 246–251 (182–186)
 Емельянова Е.Ю. 1539–1543 (1371–1375)
 Емельянова Н.С. 441–449 (361–369)
 Енакиева Ю.Ю. 2096–2101 (1907–1912)
 Енютин М.В. 1165–1168 (1026–1029)
 Еремина М.А. 2113–2123 (1924–1934)
 Ермаков А.Е. 1338–1345, 1463–1470 (1187–1193, 1300–1306)
 Ермилов А.Ю. 90–93 (77–80)
 Ершов Б.Г. 1457–1462 (1295–1299)
 Ершов Ю.А. 911–917, 1564–1569, 1843–1846 (792–797, 1395–1399, 1661–1664)
 Железный В.П. 246–251 (182–186)
 Журавлев В.И. 213–219 (151–157)
 Журавлев Н.А. 262–268 (197–202)
 Журавлева Т.С. 346–350, 534–540 (276–280, 450–456)
 Завора Л.Н. 1518–1522 (1350–1354)
 Завьялов С.А. 534–540 (450–456)
 Загайнов В.А. 76–83 (63–70)
 Загоровский Г.М. 1139–1142 (1002–1005)
 Загорский В.В. 1315–1319 (1165–1169)
 Задорожная А.Н. 1175–1177 (1036–1038)
 Заздравных И.Н. 843–846 (729–731)
 Зайковский В.И. 586–589 (499–502)
 Зайцев С.Ю. 2276–2282 (2074–2080)
 Зайцева В.В. 1271–1274, 2276–2282 (1125–1128, 2074–2080)
 Зайченко Н.Л. 985–992 (861–867)
 Закордонский В.П. 1238–1245 (1094–1101)

- Западинский Б.И. 985–992 (861–867)
Зауэр Е.А. 681–685 (582–586)
Зауэр О.А. 681–685 (582–586)
Захаркина О.Л. 383–390, 590–592 (311–317, 503–505)
Захаров В.В. 37–42, 1302–1309 (29–33, 1153–1159)
Збруев А.И. 1518–1522 (1350–1354)
Зеленкова Е.А. 978–984 (854–860)
Зенкевич И.Г. 2158–2164 (1966–1971)
Золотаревский В.И. 2096–2101 (1907–1912)
Золотов Ю.А. 649–654 (552–557)
Золотухина Е.В. 934–938 (813–817)
Зубенко Ю.С. 1980–1985 (1794–1799)
Зув В.В. 17–19, 1872–1876 (10–12, 1689–1693)
- Ибраимова Ж.У. 852–855 (737–740)
Иванов А.А. 2175–2179 (1981–1985)
Иванов А.В. 1360–1364 (1208–1211)
Иванов А.И. 791–797 (683–688)
Иванов В.А. 2325–2329 (2122–2126)
Иванова И.И. 1150–1155 (1012–1017)
Ивановская М.И. 2283–2288 (2081–2086)
Ивлев Д.В. 275–279 (209–213)
Игнатъева Н.Ю. 383–390, 590–592 (311–317, 503–505)
Иксанов Р.Р. 383–390 (311–317)
Ионкин В.Н. 791–797 (683–688)
Исаев А.Н. 513–519, 2297–2305 (430–435, 2095–2102)
Исаева В.А. 477–480 (396–399)
Исаева Н.Ю. 847–851 (732–736)
Исляйкин М.К. 1877–1883 (1694–1700)
Исмайылова Р.А. 2336–2338 (2133–2135)
Ищенко А.А. 1960–1965 (1775–1780)
- Кавалерская Н.Е. 541–549 (457–464)
Кадиров М.К. 2169–2174, 2367–2374 (2163–2169)
Кадышев Е.А. 2137–2144 (1946–1953)
Калакутская Л.В. 2231–2237 (2032–2038)
Калиничев А.И. 948–953 (826–831)
Калиновская И.В. 1175–1177 (1036–1038)
Калия О.Л. 1183–1190 (1044–1050)
Калугин О.Н. 299–305 (231–237)
Каменский В.А. 383–390 (311–317)
Канатъева А.Ю. 375–379 (303–307)
Канунникова О.М. 2205–2210 (2007–2012)
Капралов П.О. 769–775 (663–669)
Карасев В.Е. 380–382, 1064–1068, 1175–1177 (308–310, 930–934, 1036–1038)
Карасев Д.В. 1346–1351 (1194–1199)
Карасева Э.Т. 1064–1068 (930–934)
Карпов С.И. 961–966, 1143–1149, 2339–2346 (839–843, 1006–1011, 2136–2143)
Касян Н.А. 1518–1522 (1350–1354)
Катровцева А.В. 1214–1216, 2268–2270 (1070–1072, 2066–2068)
Качевский С.А. 1338–1345, 1463–1470 (1187–1193, 1300–1306)
- Качмарски К. 1356–1359 (1204–1207)
Каюмова Д.Б. 1196–1198 (1055–1057)
Кескинов В.А. 2124–2129 (1935–1939)
Кижняев В.Н. 20–26 (13–19)
Кизим Н.Ф. 1384–1390 (1230–1235)
Ким П.П. 1594–1597, 1998–2000 (1422–1425, 1813–1815)
Киприянова Е.С. 948–953 (826–831)
Киселев М.Г. 275–279, 2306–2312 (209–213, 2103–2109)
Киселева И.А. 426–429 (346–349)
Киселёв Ю.М. 1960–1965 (1775–1780)
Кислина И.С. 1255–1261 (1111–1116)
Киляк Р.А. 847–851 (732–736)
Клименко И.В. 346–350, 534–540 (276–280, 450–456)
Клинов А.В. 1005–1015 (875–884)
Клюев М.В. 1046–1053 (913–920)
Ключиков С.К. 893–902 (775–784)
Князев А.С. 1232–1237 (1088–1093)
Князева Е.Е. 1150–1155 (1012–1017)
Ковалева Н.В. 351–355 (281–284)
Коваль Л.М. 856–859 (741–744)
Коган Е.В. 1161–1164 (1022–1025)
Кожевников В.Л. 811–817, 954–960 (699–704, 832–838)
Кожевникова Т.А. 753–757 (649–653)
Козин А.В. 776–783 (670–676)
Козырева Ю.Н. 843–846 (729–731)
Колесникова Е.Н. 2322–2324 (2119–2121)
Кольцова Л.С. 985–992 (861–867)
Комаров П.В. 1121–1126 (984–989)
Комиссарова Л.Н. 407–413, 1032–1038 (327–333, 901–906)
Кондакова О.А. 661–671 (565–574)
Кондюрин А.В. 1575–1584 (1405–1413)
Конев Д.В. 948–953 (826–831)
Кононенко Н.А. 122–126 (107–110)
Кононов Н.Н. 1960–1965 (1775–1780)
Кононов О.В. 426–429 (346–349)
Коппе В.Т. 1115–1120 (979–983)
Копылова В.Д. 1016–1020 (885–889)
Корнилов А.Н. 1422–1426 (1262–1265)
Королев А.А. 375–379, 776–783, 1365–1369 (303–307, 670–676, 1212–1216)
Королев В.В. 1156–1160 (1018–1021)
Королева Л.А. 1090–1097, 1098–1102 (955–961, 962–966)
Коростелева П.О. 1899–1903 (1715–1719)
Корсунский Б.Л. 37–42, 1302–1309 (29–33, 1153–1159)
Корягина Н.С. 68–71 (56–58)
Костромин С.В. 1872–1876 (1689–1693)
Косяков В.И. 1427–1432 (1266–1270)
Котиков Д.А. 2283–2288 (2081–2086)
Котова А.В. 985–992 (861–867)
Котова Д.Л. 286–289 (220–222)
Кочергина Л.А. 43–50, 481–485, 2030–2038 (34–40, 400–404, 1842–1849)

- Кочетова Н.А. 262–268, 269–274 (197–202, 203–208)
 Кравец Я.М. 1544–1547 (1376–1379)
 Кравченко Т.А. 934–938, 948–953 (813–817, 826–831)
 Красин В.П. 7–12 (1–5)
 Краснощеков С.В. 1098–1102 (962–966)
 Кремер К.В. 152–155, 220–229 (134–137, 158–166)
 Кривенко Т.В. 2096–2101 (1907–1912)
 Крисилов А.В. 1948–1952 (1763–1767)
 Крисилова Е.В. 1948–1952, 2145–2147 (1763–1767, 1954–1956)
 Крохина Е.В. 2339–2346 (2136–2143)
 Крывшенко Г.А. 68–71 (56–58)
 Крысанова Т.А. 286–289 (220–222)
 Крючков А.С. 152–155, 220–229 (134–137, 158–166)
 Кубышев С.С. 1360–1364 (1208–1211)
 Кудин Л.С. 152–155, 220–229, 418–425, 818–825, 1861–1864 (134–137, 158–166, 338–345, 705–712, 1678–1681)
 Кузнецов А.В. 339–345 (270–275)
 Кузнецова Е.М. 2358–2366 (2155–2162)
 Кузнецова Е.С. 633–637, 638–642 (537–541, 542–546)
 Кузнецова Л.Н. 2244–2249 (2045–2049)
 Кузнецова Н.А. 1183–1190 (1044–1050)
 Кузнецова О.В. 1553–1557 (1384–1388)
 Кузубов А.А. 753–757 (649–653)
 Кузьмин С.М. 1320–1326 (1170–1175)
 Кузьмина Л.Г. 1178–1182 (1039–1043)
 Кулагина Т.Г. 20–26 (13–19)
 Кулакова Н.Ю. 2153–2157 (1961–1965)
 Куни Ф.М. 290–298 (223–230)
 Курбатова С.В. 557–564, 1377–1383 (471–477, 1223–1229)
 Курганов А.А. 375–379, 776–783, 1365–1369 (303–307, 670–676, 1212–1216)
 Курина Л.Н. 726–732, 1232–1237 (624–629, 1088–1093)
 Куропатов В.А. 1451–1456 (1289–1294)
 Кустов Л.М. 361–369, 868–872, 2318–2321 (290–297, 752–755, 2115–2118)
 Кучерела Н.С. 2255–2259 (2054–2057)
 Кушакова А.С. 2158–2164 (1966–1971)
 Кушнир Т.В. 967–971 (844–848)
 Лавренова Л.Г. 2015–2019 (1827–1831)
 Лагутова М.С. 361–369 (290–297)
 Ладьянов В.И. 2113–2123 (1924–1934)
 Лалаян С.С. 1510–1517 (1342–1349)
 Ланин С.Н. 351–355 (281–284)
 Ланшина Л.В. 280–285 (214–219)
 Лapidус А.Л. 2137–2144 (1946–1953)
 Лапин Н.В. 2044–2048 (1855–1859)
 Ларикова Т.С. 37–42 (29–33)
 Ларионов О.Г. 557–564 (471–477)
 Лебедев Ю.А. 313–321 (245–253)
 Лебедева Н.П. 1346–1351 (1194–1199)
 Лебедева О.Е. 843–846 (729–731)
 Левченко Г.Г. 1085–1089 (951–954)
 Леденков С.Ф. 2227–2230, 2384–2386 (2028–2031, 2177–2179)
 Лемеш М.В. 1210–1213 (1066–1069)
 Лененко Н.Д. 346–350 (276–280)
 Ленина О.Ф. 473–476 (392–395)
 Леонидов И.А. 811–817, 954–960 (699–704, 832–838)
 Лефедова О.В. 1911–1914 (1727–1730)
 Либрович Н.Б. 1255–1261 (1111–1116)
 Лисецкий Л.Н. 1518–1522 (1350–1354)
 Лисицын Ю.А. 596–597 (509–510)
 Литвак Г.С. 972–977 (849–853)
 Литвиненко В.Э. 1059–1063 (926–929)
 Литвинов В.А. 1115–1120 (979–983)
 Литвинчева Л.А. 351–355 (281–284)
 Лифанова Н.В. 213–219 (151–157)
 Лобазова И.Е. 1178–1182 (1039–1043)
 Лобанов В.В. 1139–1142 (1002–1005)
 Лобачева О.Л. 2221–2226 (2022–2027)
 Локетт В.Н. 1447–1450 (1285–1288)
 Локтева Е.С. 1338–1345, 1463–1470 (1187–1193, 1300–1306)
 Ломова Т.Н. 1046–1053, 1877–1883 (913–920, 1694–1700)
 Лопатина Т.И. 1553–1557 (1384–1388)
 Лукашов С.С. 132–141 (116–124)
 Лукин М.В. 1899–1903 (1715–1719)
 Лукьянец Е.А. 1183–1190 (1044–1050)
 Лунин В.В. 383–390, 590–592, 860–867, 1338–1345, 1463–1470, 1575–1584 (311–317, 503–505, 745–751, 1187–1193, 1300–1306, 1405–1413)
 Лысенко В.А. 230–234, 1217–1221 (167–171, 1073–1077)
 Лыткин А.И. 1059–1063, 1205–1209 (926–929, 1061–1065)
 Макаров Д.А. 1183–1190 (1044–1050)
 Макаров Д.М. 805–810, 2260–2267 (693–698, 2058–2065)
 Макаров С.В. 2250–2254 (2050–2053)
 Макитра Р.Г. 2347–2351 (2144–2148)
 Макуренок А.М. 769–775 (663–669)
 Малацион С.Ф. 2255–2259 (2054–2057)
 Малков А.А. 746–752 (642–648)
 Малкова А.С. 1191–1192 (1051–1052)
 Малкова В.И. 1250–1254 (1106–1110)
 Малов М.Е. 1046–1053 (913–920)
 Малыгин А.А. 746–752 (1088–1093)
 Малышев В.В. 2130–2136 (1940–1945)
 Мальков В.С. 1232–1237 (1088–1093)
 Мальцева Е.В. 2175–2179 (1981–1985)
 Мамлеева Н.А. 860–867 (745–751)
 Мамченко А.В. 967–971 (844–848)
 Манин Н.Г. 252–261 (187–196)
 Манько К.И. 1271–1274 (1125–1128)
 Маргулис М.А. 1585–1590, 1975–1979 (1414–1418, 1789–1793)

- Маркин А.В. 1222–1227, 1451–1456, 2231–2237 (1078–1083, 1289–1294, 2032–2038)
Маркин Г.В. 1451–1456 (1289–1294)
Маркитан О.В. 1139–1142 (1002–1005)
Марков А.А. 811–817, 954–960 (699–704, 832–838)
Маркович Т.И. 33–36 (25–28)
Марковская М.С. 1980–1985 (1794–1799)
Маркус Т. 418–425, 818–825, 1861–1864 (338–345, 705–712, 1678–1681)
Мартынов Г.А. 1847–1860 (1665–1677)
Маслаков К.И. 106–112 (91–97)
Матвеев В.К. 1090–1097, 1098–1102 (955–961, 962–966)
Махнев А.С. 493–499, 500–506 (412–417, 418–423)
Межевой И.Н. 468–472, 1267–1270 (388–391, 1121–1124)
Меленевский А.Т. 118–121 (103–106)
Мелихов И.В. 84–89, 106–112, 1320–1326 (71–76, 91–97, 1170–1175)
Мельников В.Н. 1115–1120 (979–983)
Мельниченко В.И. 1271–1274 (1125–1128)
Мельниченко Н.А. 1471–1479 (1307–1314)
Мельханова С.В. 1396–1398, 1399–1400 (1241–1243, 1244–1245)
Мельчакова Л.В. 426–429 (346–349)
Меньшиков Л.И. 1054–1058, 1103–1107 (921–925, 967–971)
Мешков Л.Л. 826–829 (713–716)
Мешковая В.В. 557–564 (471–477)
Мидяна Г.Г. 2347–2351 (2144–2148)
Милютин Ю.М. 753–757 (649–653)
Минасян К.А. 1394–1395 (1239–1240)
Минченко В.И. 147–151, 2375–2379, 2380–2383 (129–133, 2170–2173, 2174–2176)
Мирочник А.Г. 380–382, 1175–1177 (308–310, 1036–1038)
Мисуркин И.А. 534–540 (450–456)
Михайлов М.Н. 868–872 (752–755)
Михайлова М.С. 1191–1192 (1051–1052)
Михайлова О.П. 397–399 (324–325)
Михеев А.Ю. 1210–1213 (1066–1069)
Михеев Ю.А. 911–917 (792–797)
Мишин И.В. 868–872 (752–755)
Можжухина Е.Г. 1877–1883 (1694–1700)
Молчанов А.С. 2227–2230 (2028–2031)
Монаенкова А.С. 1442–1446 (1280–1284)
Монахова Ю.В. 1150–1155 (1012–1017)
Мороз В.В. 299–305 (231–237)
Морозов П.А. 1457–1462 (1295–1299)
Москалец А.П. 1127–1138 (990–1001)
Москвин П.П. 27–32 (20–24)
Моталов В.Б. 152–155, 220–229, 418–425, 818–825, 1861–1864 (134–137, 158–166, 338–345, 705–712, 1678–1681)
Мочалов Г.М. 1228–1231 (1084–1087)
Мухин М.С. 1315–1319 (1165–1169)
Муштакова С.П. 2085–2088 (1896–1899)
Мысик А.А. 1338–1345, 1463–1470 (1187–1193, 1300–1306)
Навценья В.Ю. 719–725 (618–623)
Нагиев Т.М. 1570–1574 (1400–1404)
Нагиева И.Т. 1915–1917, 2062–2067 (1731–1733, 1873–1878)
Наумкин А.В. 1904–1910 (1720–1726)
Наумов В.В. 477–480 (396–399)
Негримовский В.М. 1183–1190 (1044–1050)
Неделько В.В. 37–42 (29–33)
Нейман А.Я. 269–274 (203–208)
Немцева М.П. 1911–1914 (1727–1730)
Нестеренко Н.С. 1150–1155 (1012–1017)
Нестеренко П.Н. 1360–1364 (1208–1211)
Нестеров И.А. 1399–1400 (1244–1245)
Нехаевский С.Ю. 1986–1987, 1988–1991 (1800–1801, 1802–1806)
Никифоров М.Ю. 56–61 (45–49)
Николаев А.Л. 84–89 (71–76)
Никольская А.Б. 361–369 (290–297)
Никольский В.М. 1059–1063, 1205–1209 (926–929, 1061–1065)
Никонова Р.М. 2113–2123 (1924–1934)
Нипан Г.Д. 826–829 (713–716)
Новаковская Ю.В. 918–929, 1281–1292 (798–808, 1134–1144)
Новиков А.Н. 13–16, 414–417, 473–476 (6–9, 334–337, 392–395)
Новиков В.В. 676–680 (578–581)
Новиков Ю.Н. 346–350 (276–280)
Новосёлова Л.Ю. 2330–2335 (2127–2132)
Носков А.В. 1320–1326 (1170–1175)
Обрезкова М.В. 1575–1584 (1405–1413)
Овсянникова Д.В. 961–966, 1021–1025 (839–843, 890–894)
Овчаренко В.И. 2169–2174, 2367–2374 (1976–1980, 2163–2169)
Огородова Л.П. 426–429 (346–349)
Ордомский В.В. 1150–1155 (1012–1017)
Орлов Ю.Д. 313–321 (245–253)
Орлова Т.Д. 877–879, 1205–1209, 1214–1216, 2268–2270 (760–762, 1061–1065, 1070–1072, 2066–2068)
Орос Г.Ю. 1948–1952 (1763–1767)
Оскотская Э.Р. 2148–2152 (1957–1960)
Остапова Е.В. 1171–1174 (1032–1035)
Островский В.Е. 2137–2144 (1946–1953)
Остроушко А.А. 127–131 (111–115)
Отрошко Н.А. 299–305 (231–237)
Очкин А.В. 1986–1987, 1988–1991 (1800–1801, 1802–1806)
Очкур О.В. 118–121 (103–106)
Павлов А.С. 1121–1126 (870–873)
Павлова Л.А. 996–999 (870–873)

- Пак И.К. 1232–1237 (1088–1093)
 Пальчикова Е.Я. 2347–2351 (2144–2148)
 Паникарская В.Д. 1518–1522 (1350–1354)
 Панкина Г.В. 586–589 (499–502)
 Паньков В.В. 2283–2288 (2081–2086)
 Папулов Ю.Г. 1805–1813 (1625–1633)
 Парфенюк В.И. 1246–1249 (1102–1105)
 Пастухов А.В. 541–549, 996–999, 1356–1359 (457–464, 870–873, 1204–1207)
 Патракеев М.В. 811–817, 954–960 (699–704, 832–838)
 Паукштис Е.А. 856–859, 972–977 (741–744, 849–853)
 Пашинкин А.С. 1191–1192 (1051–1052)
 Пендин А.А. 1210–1213 (1066–1069)
 Пентин Ю.А. 1090–1097, 1098–1102 (955–961, 962–966)
 Перегудов Ю.С. 1016–1020, 1165–1168 (885–889, 1026–1029)
 Перепелкин К.Е. 1346–1351 (1194–1199)
 Перетрутов А.А. 1594–1597, 1998–2000 (1422–1425, 1813–1815)
 Перешивко Л.Я. 2096–2101 (1907–1912)
 Перлович Г.Л. 252–261, 2011–2014 (187–196, 1823–1826)
 Перов Н.С. 586–589 (499–502)
 Петренко В.Е. 1942–1947 (1757–1762)
 Петренко В.И. 1275–1280 (1129–1133)
 Петров А.Н. 2020–2023 (1832–1835)
 Петрова Н.В. 2039–2043 (1850–1854)
 Петрова Т.Л. 20–26 (13–19)
 Петросян В.С. 2102–2112 (1913–1923)
 Петьков В.И. 1222–1227 (1078–1083)
 Пильгунов В.Н. 1585–1590, 1975–1979 (1414–1418, 1789–1793)
 Пименова А.М. 2072–2075 (1883–1886)
 Пименова С.М. 1396–1398, 1399–1400 (1241–1243, 1244–1245)
 Пимерзин А.А. 2211–2220 (2013–2021)
 Пинаков Д.В. 837–842 (724–728)
 Писарев О.А. 142–146 (125–128)
 Пищур Д.П. 2015–2019 (1827–1831)
 Погорелова А.С. 2250–2254 (2050–2053)
 Подолова Е.А. 2165–2168 (1972–1975)
 Покидова Т.С. 2049–2056 (1860–1867)
 Покладок Н.Т. 575–579 (488–492)
 Полещук П.М. 2102–2112 (1913–1923)
 Полимбетова Г.С. 852–855 (737–740)
 Полищук А.В. 1064–1068 (930–934)
 Полторак О.М. 391–396 (318–323)
 Пономаренко С.А. 565–574 (478–487)
 Пономаренко Т.В. 2068–2071 (1879–1882)
 Попов М.Н. 753–757 (649–653)
 Попов С.А. 649–654 (552–557)
 Попова А.А. 1442–1446 (1280–1284)
 Попова Т.П. 776–783, 1365–1369 (670–676, 1212–1216)
 Порецкий С.А. 132–141 (116–124)
 Потуданская М.Н. 856–859 (741–744)
 Поярков К.Б. 2185–2186 (1991–1992)
 Правиллов А.М. 132–141 (116–124)
 Прусаков В.Н. 1054–1058 (921–925)
 Пряхин А.А. 1932–1935 (1747–1750)
 Псху З.В. 847–851, 1904–1910 (732–736, 1720–1726)
 Путинцев Д.Н. 334–338 (265–269)
 Путинцев Н.М. 334–338 (265–269)
 Пушкин Д.В. 1293–1301 (1145–1152)
 Пырзу Д.Ф. 156–160 (138–142)
 Пяртман А.К. 2124–2129 (1935–1939)
 Радина М.В. 2244–2249 (2045–2049)
 Радишевская Н.И. 1539–1543 (1371–1375)
 Раева В.М. 893–902 (775–784)
 Раевский А.В. 37–42 (29–33)
 Разумов И.К. 1865–1871 (1682–1688)
 Раимова М.А. 753–757 (649–653)
 Рамазанова А.Г. 1156–1160 (1018–1021)
 Раменская Л.М. 1026–1031, 2072–2075 (895–900, 1883–1886)
 Расулов А.Р. 873–876 (756–759)
 Расулов С.М. 873–876 (756–759)
 Раткова Е.Л. 43–50 (34–40)
 Рахманько Е.М. 1980–1985 (1794–1799)
 Рашковецкий Л.В. 27–32 (20–24)
 Реал Дж.А. 1085–1089 (951–954)
 Реброва Т.П. 2068–2071 (1879–1882)
 Редькин А.Н. 2044–2048 (1855–1859)
 Решетова Е.Н. 643–648 (547–551)
 Роганов Г.Н. 697–703, 1433–1441 (598–603, 1271–1279)
 Родникова М.Н. 1196–1198, 2255–2259 (1055–1057, 2054–2057)
 Родченков Г.М. 607–614, 615–624, 625–632 (513–519, 520–529, 530–536)
 Розовский Ю.Г. 2148–2152 (1957–1960)
 Романов А.Н. 661–671 (565–574)
 Ромодановский П.А. 156–160, 1995–1997 (138–142, 1810–1812)
 Рощина Т.М. 361–369 (290–297)
 Рубцов Н.М. 1598–1600, 1884–1887 (1426–1428, 1701–1703)
 Рубцова Е.М. 2085–2088 (1896–1899)
 Рудаков А.М. 1493–1498 (1326–1330)
 Рудаков О.Б. 2165–2168 (1972–1975)
 Рудакова Л.В. 2165–2168 (1972–1975)
 Рудин В.Н. 106–112, 1320–1326 (91–97, 1170–1175)
 Рукавишникова И.В. 1447–1450 (1285–1288)
 Русанов А.И. 290–298 (223–230)
 Руфов Ю.Н. 2057–2061 (1868–1872)
 Рученин В.А. 1451–1456, 2231–2237 (1289–1294, 2032–2038)
 Рюмин М.А. 407–413, 1032–1038 (327–333, 901–906)
 Сабурова Е.А. 1966–1974 (1781–1788)
 Саввина Л.П. 1183–1190 (1044–1050)
 Савельев В.В. 2096–2101 (1907–1912)

- Сагдеев Р.З. 2169–2174 (1976–1980)
Сагдеев Р.З. 2367–2374 (2163–2169)
Сайфутдинов Б.Р. 557–564, 1377–1383 (471–477, 1223–1229)
Саланов А.Н. 1232–1237 (1088–1093)
Салем Р.Р. 2190–2198 (1996–2003)
Самигуллин Ф.М. 2255–2259 (2054–2057)
Саргсян Г.Н. 1896–1898 (1712–1714)
Сардарлы Н.А. 1570–1574 (1400–1404)
Сафонов И.А. 1953–1959 (1768–1774)
Сафонова Л.П. 1262–1266, 1932–1935, 2306–2312 (1117–1120, 1747–1750, 2103–2109)
Сачко А.В. 1238–1245 (1094–1101)
Свешникова Л.Л. 758–764 (654–659)
Свиридов А.П. 1575–1584 (1405–1413)
Севастьянов В.Г. 242–245 (179–181)
Северин А.В. 106–112 (91–97)
Седакова Т.В. 380–382 (308–310)
Селеменев В.Ф. 286–289, 961–966, 1021–1025, 1143–1149, 1948–1952, 2145–2147, 2339–2346 (220–222, 839–843, 890–894, 1006–1011, 1763–1767, 1954–1956, 2136–2143)
Семейкин А.С. 903–910, 993–995, 1480–1486 (785–791, 868–869, 1315–1320)
Семенистая Е.Н. 625–632 (530–536)
Семенов К.Н. 72–75, 2124–2129 (59–62, 1935–1939)
Семенюк Ю.В. 246–251 (182–186)
Семин Г.К. 2398–2400 (2191–2193)
Сенников М.Ю. 127–131 (111–115)
Серафимов Л.А. 235–241, 893–902 (172–178, 775–784)
Сергеев Г.Б. 1315–1319 (1165–1169)
Сергеев Е.Е. 1069–1072 (935–938)
Сергиевский В.В. 1493–1498 (1326–1330)
Серебренников Л.В. 2289–2296, 2387–2390 (2087–2094, 2180–2183)
Сережкин В.Н. 1293–1301 (1145–1152)
Сережкина Л.Б. 1293–1301 (1145–1152)
Серигов Т.П. 486–492 (405–411)
Сидоренко И.Г. 1139–1142 (1002–1005)
Сизова Н.В. 1531–1538 (1363–1370)
Силаги-Думитреску Р. 2250–2254 (2050–2053)
Симаков П.Е. 1156–1160 (1018–1021)
Симоненко Е.П. 242–245 (179–181)
Синяшин О.Г. 2169–2174, 2367–2374 (1976–1980, 2163–2169)
Сироткина Е.Е. 2330–2335 (2127–2132)
Скорик Н.А. 1079–1084 (945–950)
Скородумова Н.А. 1417–1421 (1257–1261)
Смагин В.П. 68–71 (56–58)
Смирнова И.В. 1911–1914 (1727–1730)
Смирнова Н.Н. 20–26, 1222–1227, 1417–1421, 1451–1456, 2231–2237 (13–19, 1078–1083, 1257–1261, 1289–1294, 2032–2038)
Смоленков А.Д. 565–574 (478–487)
Смотрина Т.В. 1346–1351 (1194–1199)
Соболь Э.Н. 383–390 (311–317)
Соколов В.Н. 1262–1266 (1117–1120)
Соловьев С.Н. 798–800, 1193–1195, 1391–1393, 1394–1395 (689–691, 1053–1054, 1236–1238, 1239–1240)
Соловьева А.Б. 985–992 (861–867)
Солонина И.А. 1196–1198 (1055–1057)
Сорокина Н.Е. 1161–1164 (1022–1025)
Соснов Е.А. 746–752 (642–648)
Соцкая Н.В. 463–467, 1073–1078 (383–387, 939–944)
Станишевский Л.С. 1980–1985 (1794–1799)
Станкус С.В. 62–67 (50–55)
Стась И.Е. 397–399 (324–325)
Стеблевский А.В. 826–829 (713–716)
Степанов В.П. 147–151, 1447–1450, 2375–2379, 2380–2383 (129–133, 1285–1288, 2170–2173, 2174–2176)
Степанов Н.Ф. 90–93, 918–929, 1281–1292 (77–80, 798–808, 1134–1144)
Степанов С.В. 280–285 (214–219)
Степанова О.П. 280–285 (214–219)
Столяров А.В. 339–345 (270–275)
Страховская М.Г. 1183–1190 (1044–1050)
Ступак А.П. 528–533 (444–449)
Суворов С.С. 1228–1231 (1084–1087)
Сулимов В.Б. 661–671 (565–574)
Сулимова М.И. 2221–2226 (2022–2027)
Сунцов А.Ю. 954–960 (832–838)
Суров А.О. 2011–2014 (1823–1826)
Суров О.В. 943–947 (822–825)
Суровой Э.П. 784–790 (677–682)
Сухоруков Б.И. 1966–1974 (1781–1788)
Сырбу А.А. 2255–2259 (2054–2057)
Сысоева С.Г. 1255–1261 (1111–1116)
Тарасевич Б.Н. 391–396 (318–323)
Тарасевич М.Р. 2039–2043, 2244–2249 (1850–1854, 2045–2049)
Тарасов Р.П. 993–995 (868–869)
Тациевская Г.И. 235–241 (172–178)
Терентьев А.В. 655–660 (558–564)
Тетенкова Е.В. 1250–1254 (1106–1110)
Тетерин А.Ю. 106–112 (91–97)
Тетерин Ю.А. 106–112 (91–97)
Тимашев П.С. 985–992 (861–867)
Титов В.А. 1422–1426 (1262–1265)
Титов С.В. 534–540 (450–456)
Титова В.Н. 2039–2043 (1850–1854)
Титова С.Н. 2231–2237 (2032–2038)
Тифлова Л.А. 1442–1446 (1280–1284)
Тихомирова Т.И. 1360–1364 (1208–1211)
Тихоненко С.А. 1966–1974 (1781–1788)
Тихонов А.Н. 593–595 (506–508)
Тихонов В.И. 769–775 (663–669)
Ткаченко О.П. 2318–2321 (2115–2118)
Товбин Ю.К. 1824–1828, 1829–1842 (1643–1646, 1647–1660)
Токмачев М.Г. 1487–1492 (1321–1325)

- Толстик А.И. 2283–2288 (2081–2086)
 Томилин А.В. 719–725 (618–623)
 Томин В.И. 580–585 (493–498)
 Томский И.С. 2057–2061 (1868–1872)
 Тотчасов Е.Д. 56–61 (45–49)
 Трахтенберг Л.И. 1992–1994 (1807–1809)
 Трегубенко В.Ю. 2238–2243 (2039–2044)
 Третьяков Е.В. 2169–2174, 2367–2374 (1976–1980, 2163–2169)
 Трофимова М.А. 72–75 (59–62)
 Туракулова А.О. 586–589, 1338–1345, 1463–1470 (499–502, 1187–1193, 1300–1306)
 Туровцев В.В. 313–321 (245–253)
 Тувеев А.В. 1471–1479 (1307–1314)
 Тюлин В.И. 1090–1097, 1098–1102 (955–961, 962–966)
 Тюнина Е.Ю. 2271–2275 (2069–2073)
 Тюрин А.В. 407–413, 1032–1038 (327–333, 901–906)
 Тюрина Т.Г. 1271–1274, 2276–2282 (1125–1128, 2074–2080)
 Тясто З.А. 356–360 (285–289)
- Удалова Н.А. 1143–1149 (1006–1011)
 Удрас И.Е. 2238–2243 (2039–2044)
 Уймин М.А. 1338–1345, 1463–1470 (1187–1193, 1300–1306)
 Улитин М.В. 113–117, 1899–1903 (98–102, 1715–1719)
 Ульянов А.В. 633–637, 638–642 (537–541, 542–546)
 Усачева Т.М. 213–219 (151–157)
 Успенская И.А. 704–708 (604–608)
 Устинов А.Л. 1544–1547 (1376–1379)
 Устынюк Л.Ю. 1510–1517 (1342–1349)
 Утенышев А.Н. 1302–1309 (1153–1159)
- Фабинский П.В. 1069–1072 (935–938)
 Фадеева В.П. 972–977 (849–853)
 Фадеева Ю.А. 1932–1935 (1747–1750)
 Федичев П.О. 1103–1107 (967–971)
 Федоров В.А. 1069–1072 (935–938)
 Федоров В.А. 1250–1254 (1106–1110)
 Федоров Ю.В. 1178–1182 (1039–1043)
 Федорова И.В. 2306–2312 (2103–2109)
 Федорова О.М. 672–675 (575–577)
 Федорова О.А. 1178–1182 (1039–1043)
 Федотова М.В. 2391–2394 (2184–2187)
 Федотова М.П. 1539–1543 (1371–1375)
 Федущак Т.А. 1531–1538 (1363–1370)
 Феррапонтов Н.Б. 1487–1492 (1321–1325)
 Фёдорова А.А. 113–117 (98–102)
 Филиппов Д.В. 1899–1903 (1715–1719)
 Филонова Е.А. 2020–2023 (1832–1835)
 Фини А. 252–261 (187–196)
 Фионов А.В. 860–867 (745–751)
 Фирер А.А. 798–800, 1391–1393, 1394–1395 (689–691, 1236–1238, 1239–1240)
 Фирсова Л.А. 1169–1170, 1370–1373, 1374–1376, 1548–1552 (1030–1031, 1217–1219, 1220–1222, 1380–1383)
- Фролова А.К. 893–902 (775–784)
 Фролов А.Е. 593–595 (506–508)
 Фушман Э.А. 1510–1517 (1342–1349)
- Хайрулин Р.А. 62–67 (50–55)
 Халатур П.Г. 1121–1126 (984–989)
 Халдожиди К.А. 2180–2184 (1986–1990)
 Хамалетдинова Н.М. 1553–1557 (1384–1388)
 Харитонов О.В. 1169–1170, 1370–1373, 1374–1376, 1548–1552 (1030–1031, 1217–1219, 1220–1222, 1380–1383)
 Хлесткин В.К. 758–764 (654–659)
 Ходаковский В.В. 27–32 (20–24)
 Холин К.В. 2169–2174, 2367–2374 (1976–1980, 2163–2169)
 Холмуродов Х.Т. 1275–1280 (1129–1133)
 Хорошилов А.В. 407–413 (327–333)
- Цветков Г.И. 1884–1887 (1701–1703)
 Цветкова Л.Я. 1196–1198 (1055–1057)
 Цивадзе А.Ю. 2096–2101 (1907–1912)
 Цыбенкова С.Б. 709–718 (609–617)
 Цыганов А.Р. 1980–1985 (1794–1799)
 Цюрупа М.П. 541–549, 996–999 (457–464, 870–873)
- Чанкина Т.И. 1246–1249 (1102–1105)
 Чапышев С.В. 322–328 (254–259)
 Чарыков Н.А. 72–75, 1327–1332, 2124–2129 (59–62, 1176–1181, 1935–1939)
 Чвалун С.Н. 534–540 (450–456)
 Чебанов В.А. 1518–1522 (1350–1354)
 Чекунова М.Д. 2271–2275 (2069–2073)
 Челюскина Т.В. 235–241 (172–178)
 Чергинец В.Л. 2068–2071 (1879–1882)
 Черкасов В.К. 1417–1421 (1257–1261)
 Чернавский П.А. 586–589 (499–502)
 Черников Е.В. 1232–1237 (1088–1093)
 Черныш В.И. 1884–1887 (1701–1703)
 Чернышева М.Г. 356–360 (285–289)
 Чернявская Н.В. 1059–1063, 1205–1209 (926–929, 1061–1065)
 Чехова Г.Н. 837–842 (724–728)
 Чижик В.И. 1471–1479 (1307–1314)
 Чижков В.П. 370–374, 550–556, 2352–2357 (298–302, 465–470, 2149–2154)
 Чиркст Д.Э. 2221–2226 (2022–2027)
 Чой М. 76–83 (63–70)
 Чубенко М.Н. 1594–1597, 1998–2000 (1422–1425, 1813–1815)
 Чувелева Э.А. 1169–1170, 1370–1373, 1374–1376 (1030–1031, 1217–1219, 1220–1222)
 Чувылкин Н.Д. 868–872 (752–755)
 Чуканов Н.В. 37–42, 1302–1309 (29–33, 1153–1159)
 Чулков С.К. 918–929 (798–808)
 Чулкова Ю.С. 765–768, 1346–1351 (660–662, 1194–1199)
 Чумичкина Ю.А. 649–654 (552–557)

- Чухрай Е.С. 391–396 (318–323)
- Шабловский Я.О. 1039–1045 (907–912)
Шакирова О.Г. 2015–2019 (1827–1831)
Шармар И.А. 1143–1149 (1006–1011)
Шарнин В.А. 477–480, 1918–1921 (396–399, 1734–1736)
Шарпата Г.А. 407–413 (327–333)
Шаталов К.И. 1193–1195 (1053–1054)
Шашкова В.Т. 985–992 (861–867)
Шебеко А.Ю. 719–725 (618–623)
Шебеко Ю.Н. 719–725 (618–623)
Шевелев Ю.А. 1451–1456 (1289–1294)
Шевкунов С.В. 1108–1114 (972–978)
Шевченко Г.П. 528–533 (444–449)
Шелковникова Л.А. 2325–2329 (2122–2126)
Шепарович Р.Б. 2347–2351 (2144–2148)
Шепель Н.Э. 1178–1182 (1039–1043)
Шестаков А.Ф. 441–449, 2049–2056 (361–369, 1860–1867)
Шестаков В.А. 1427–1432 (1266–1270)
Шиенок А.И. 985–992 (861–867)
Ширяева В.Е. 776–783, 1365–1369 (670–676, 1212–1216)
Шония Н.К. 361–369 (290–297)
Шорникова О.Н. 1161–1164 (1022–1025)
Шорыгин П.П. 513–519 (430–435)
Шпигун О.А. 565–574 (478–487)
Шубин Ю.В. 837–842 (724–728)
Шулиманова З.Л. 1992–1994 (1807–1809)
Шурига Т.Н. 426–429 (346–349)
Шурыгина Л.И. 784–790 (677–682)
Шурыгина М.П. 1553–1557 (1384–1388)
- Щекин А.К. 290–298 (223–230)
Щукин Е.Р. 1992–1994 (1807–1809)
- Эльтеков Ю.А. 2313–2317 (2110–2114)
Эльтекова Н.А. 2313–2317 (2110–2114)
- Юдина Н.В. 2175–2179 (1981–1985)
Южакова О.А. 1183–1190 (1044–1050)
Юсупов Р.А. 2395–2397 (2188–2190)
- Явич А.А. 2039–2043 (1850–1854)
Ягодовская Т.В. 847–851, 1904–1910 (732–736, 1720–1726)
Ягодовский В.Д. 847–851, 1904–1910 (732–736, 1720–1726)
Яковлев В.В. 2124–2129 (1935–1939)
Яковлева Е.Ю. 972–977 (849–853)
Якунин Ю.И. 1594–1597 (1422–1425)
Янкин А.М. 672–675 (575–577)
Янусова Л.Г. 758–764 (654–659)
Ярадайкин С.П. 1275–1280 (1129–1133)
Яшин Н.В. 1396–1398 (1241–1243)
Яшин Я.И. 1553–1557 (1384–1388)
Яшков П.В. 877–879 (760–762)
- A. Rosić N. Jović-Jovičić 1661–1665 (1485–1489)
Abazović N.D. 1687–1690 (1511–1514)
Adnadjević B. 1734–1738 (1558–1562)
An-guo Zhang 2089–2095 (1900–1906)
Anić S. 1644–1648 (1468–1472)
Anić S.R. 1672–1677, 1702–1706 (1496–1501, 1526–1530)
Antić-Jovanović A. 1691–1695 (1515–1519)
- Babic-Samardžija K. 1618–1622 (1442–1446)
Banković P. 1661–1665 (1485–1489)
Baranac-Stojanović M. 1747–1752 (1571–1576)
Baskaran R. 430–432 (350–352)
Beljanski M.V. 1649–1653, 1758–1767 (1473–1477, 1582–1591)
Blagojević S.M. 1672–1677 (1496–1501)
Bošković-Vragolović N. 1726–1729 (1550–1553)
Bojović V. 1691–1695 (1515–1519)
Boonpragob K. 1730–1733 (1554–1557)
- Cakić M. 1696–1701 (1520–1525)
Cekić-Lasković I. 1747–1752 (1571–1576)
Chanda R. 1499–1509, 1922–1931 (1331–1341, 1737–1746)
Cherkezova-Zheleva Z. 1612–1617 (1436–1441)
Chun-fang Su 520–527 (436–443)
- Despotović A. 1606–1611 (1430–1435)
Devendra Pal Singh 450–462 (370–382)
Dimitriu E. 1713–1717 (1537–1541)
Dimitrov D. 1612–1617 (1436–1441)
Djordjević J. 1793–1796 (1617–1620)
Dondur V. 1654–1660 (1478–1484)
Drakulić D. 1768–1771, 1772–1777 (1592–1595, 1596–1601)
- Edreva-Kardjieva R. 1637–1643 (1461–1467)
Endo M. 1628–1632 (1452–1456)
- Fei Liu 507–512, 1523–1530 (424–429, 1355–1362)
- Gabrovska M. 1637–1643 (1461–1467)
Gaković B. 1753–1757 (1577–1581)
Garić-Grulović R. 1726–1729 (1550–1553)
Ghosh G. 1499–1509 (1331–1341)
Gopčević K.R. 1649–1653 (1473–1477)
Grbavčić Ž. 1726–1729 (1550–1553)
Gritsanapan W. 1730–1733 (1554–1557)
- Horvat A. 1768–1771, 1772–1777 (1592–1595, 1596–1601)
Hui Fu 2089–2095 (1900–1906)
- Ilić B. 1696–1701 (1520–1525)

- Iorgulescu E.E. 1713–1717 (1537–1541)
 Ivanov K. 1612–1617 (1436–1441)
 Ivanović A.Z. 1702–1706 (1526–1530)
 Janković M.M. 1702–1706 (1526–1530)
 Jeremić M.G. 1758–1767 (1582–1591)
 Jovanović D. 1606–1611, 1612–1617, 1637–1643, 1661–1665 (1430–1435, 1436–1441, 1461–1467, 1485–1489)
 Jovanović J. 1734–1738 (1558–1562)
 Jovanović V.M. 1618–1622 (1442–1446)
 Ke-sheng Ma 520–527 (436–443)
 Kolar-Anić Lj. 1666–1671, 1672–1677, 1702–1706 (1490–1495, 1496–1501, 1526–1530)
 Kolev H. 1612–1617 (1436–1441)
 Krinulović K. 1778–1784 (1602–1608)
 Krstić D. 1778–1784 (1602–1608)
 Krstić J. 1612–1617, 1637–1643 (1436–1441, 1461–1467)
 Kubendran T.R. 430–432 (350–352)
 Kuljanin-Jakovljević J.Ž. 1687–1690 (1511–1514)
 Kuzmanović M. 1691–1695 (1515–1519)
 Li Hongping 433–436 (353–356)
 Li Yansheng 433–436 (353–356)
 Lokhande R.S. 889–892, 1558–1563 (771–774, 1389–1394)
 Lončarević D. 1612–1617, 1644–1648 (1436–1441, 1468–1472)
 Maksimović J. 1644–1648, 1666–1671 (1468–1472, 1490–1495)
 Man Singh 450–462 (370–382)
 Manojlović N. 1730–1733 (1554–1557)
 Marinković V. 1785–1787 (1609–1611)
 Marković D. 1718–1722 (1542–1546)
 Marković R. 1747–1752 (1571–1576)
 Marković S. 1606–1611 (1430–1435)
 Marković Z. 1730–1733 (1554–1557)
 Masuda T. 1628–1632 (1452–1456)
 Maximov G.V. 1758–1767 (1582–1591)
 Mentus S.V. 1707–1712 (1531–1536)
 Miladinović Z. 1654–1660 (1478–1484)
 Miljanić S.S. 1723–1725 (1547–1549)
 Milošević M. 1768–1771, 1772–1777 (1592–1595, 1596–1601)
 Milutinović-Nikolić A. 1661–1665 (1485–1489)
 Minić D.M. 1747–1752 (1571–1576)
 Mitić Ž. 1696–1701 (1520–1525)
 Mitin A.V. 1310–1314 (1160–1164)
 Mitov I. 1612–1617 (1436–1441)
 Mohsan Nawaz 741–745 (637–641)
 Moldoveanu S.C. 1713–1717 (1537–1541)
 Mollaamin F. 686–696 (587–597)
 Momić T. 1778–1784 (1602–1608)
 Monajjemi M. 686–696 (587–597)
 Musa Kaleem Baloch 741–745 (637–641)
 Nakamura T. 1628–1632 (1452–1456)
 Nićiforović A. 1793–1796 (1617–1620)
 Nikolić G.S. 1696–1701, 1785–1787, 1788–1792 (1520–1525, 1609–1611, 1612–1616)
 Nikolić N. 1788–1792 (1612–1616)
 Nikolova D. 1637–1643 (1461–1467)
 Novaković T. 1797–1800 (1621–1624)
 Novakovskaya Yu.V. 1678–1686 (1502–1510)
 Čolović M. 1778–1784 (1602–1608)
 Čomor M.I. 1687–1690 (1511–1514)
 Pašti I.A. 1707–1712 (1531–1536)
 Panchenko A.N. 1753–1757 (1577–1581)
 Panić V. 1734–1738 (1558–1562)
 Parab S.A. 889–892 (771–774)
 Pavelkić V.M. 1649–1653 (1473–1477)
 Pejić N. 1644–1648, 1666–1671 (1468–1472, 1490–1495)
 Pejić N.D. 1672–1677 (1496–1501)
 Petrović S. 1768–1771, 1772–1777, 1797–1800 (1592–1595, 1596–1601, 1621–1624)
 Ping Li 507–512, 1523–1530 (424–429, 1355–1362)
 Pjanović R. 1726–1729 (1550–1553)
 Pradhan P. 2076–2084 (1887–1895)
 Premović P. 1696–1701 (1520–1525)
 Qi Yang 437–440 (357–360)
 Radak B. 1753–1757 (1577–1581)
 Radenović Č.N. 1758–1767 (1582–1591)
 Radojčić A.R. 1758–1767 (1582–1591)
 Radojčić M.B. 1793–1796 (1617–1620)
 Ribić D. 1666–1671 (1490–1495)
 Rožić L. 1797–1800 (1621–1624)
 Roy M.N. 1499–1509, 1922–1931, 2076–2084 (1331–1341, 1737–1746, 1887–1895)
 Roy P.K. 2076–2084 (1887–1895)
 Rui-yan Hou 2089–2095 (1900–1906)
 Sah R.S. 2076–2084 (1887–1895)
 Sanping Chen 437–440 (357–360)
 Sarkar B.K. 1922–1931 (1737–1746)
 Savić J. 1778–1784, 1785–1787 (1602–1608, 1609–1611)
 Savović J. 1691–1695 (1515–1519)
 Schmitz G. 1623–1627 (1447–1451)
 Shengli Gao 437–440 (357–360)
 Singare P.U. 1558–1563 (1389–1394)
 Sovilj S.P. 1618–1622 (1442–1446)
 Spasic A.M. 1739–1746 (1563–1570)
 Stanisavljev D.R. 1649–1653 (1473–1477)
 Stanković M. 1637–1643 (1461–1467)

- Stanojević I. 1768–1771, 1772–1777 (1592–1595, 1596–1601)
 Stasić J. 1753–1757 (1577–1581)
 Stefanov P. 1637–1643 (1461–1467)
 Stepanov N.F. 1678–1686 (1502–1510)
 Stevanović M. 1633–1636 (1457–1460)
 Stevanović S. 1618–1622 (1442–1446)
- Tahan A. 686–696 (587–597)
 Tarasenko V.F. 1753–1757 (1577–1581)
 Taro Uchiyama 1628–1632 (1452–1456)
 Tiwari S.R.D. 1558–1563 (1389–1394)
 Tripković A. 1618–1622 (1442–1446)
 Trtica M. 1753–1757 (1577–1581)
- Čupić Ž.D. 1644–1648, 1672–1677, 1702–1706 (1468–1472, 1496–1501, 1526–1530)
- Uskoković D. 1633–1636 (1457–1460)
- Čučulović A. 1723–1725 (1547–1549)
- Vasić V. 1778–1784 (1602–1608)
 Velicković S. 1734–1738 (1558–1562)
 Veličković N. 1768–1771, 1772–1777 (1592–1595, 1596–1601)
 Veselinović D. 1723–1725 (1547–1549)
 Vessally E. 930–933 (809–812)
 Volanschi E. 1747–1752 (1571–1576)
 Vujačić A. 1778–1784 (1602–1608)
- Weihua Wang 507–512, 1523–1530 (424–429, 1355–1362)
 Xiang-xiang Wang 520–527 (436–443)
 Xiaojun Tan 507–512, 1523–1530 (424–429, 1355–1362)
 Xin-ming Zhou 2089–2095 (1900–1906)
- Yan-min Li 520–527 (436–443)
- Zakrzewska J. 1654–1660 (1478–1484)
 Zhang Baolin 433–436 (353–356)
 Zhao-kun Jia 2089–2095 (1900–1906)
 Zheng-yu Zhou 520–527, 2089–2095 (436–443, 1900–1906)
 Zlatković S. 1788–1792 (1612–1616)
 Zvezdanović J. 1718–1722 (1542–1546)
- Ђurović I. 1606–1611 (1430–1435)
- Авторский указатель тома 82, 2007 г. 161
 Содержание к тому 82 за 2007 г. 173
 К сведению читателей и авторов 200
 Олесь Михайлович Полторак (1925–2008) 400
 Христофор Степанович Багдасарьян (к столетию со дня рождения) 598
 К сведению читателей и авторов 600
 К сведению читателей и авторов 1000
 Предисловие 1605
 Иосиф Залманович Фишер (к 90-летию со дня рождения) 2199

СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 83 за 2009 г.

Номер 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Координационно-кластерная модель для анализа взаимодействий в расплавах Na–O–H
В. П. Красин 7
- Теплоемкость однозарядных неорганических ионов в метилпирролидоне при 298.15 K
А. Н. Новиков 13
- Кинетика роста холестерической фазы из расплава жидкокристаллического полимера с мезогенными группами в основной цепи
С. В. Бронников, В. В. Зув 17
- Термодинамические свойства 5-винилтетразола и поли-5-винилтетразола в области температур до 350 K
Н. Н. Смирнова, Т. Г. Кулагина, Т. А. Быкова, В. Н. Кижняев, Т. Л. Петрова 20
- Фрагменты когерентной диаграммы состояния и кинетика роста упругонапряженных слоев твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$
П. П. Москвин, Л. В. Рашковецкий, В. В. Ходаковский 27

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Особенности кинетики окисления двухвалентного железа в процессе сернокислотного выщелачивания пирротина с участием азотистой кислоты
Т. И. Маркович 33
- Кинетика полиморфного превращения α -модификации 2,4,6,8,10,12-гексанитрогексаазаизовюрцитана
Н. В. Чуканов, В. В. Захаров, Б. Л. Корсунский, А. В. Раевский, В. В. Неделько, С. А. Возчикова, Т. С. Ларикова, Н. И. Головина, С. М. Алдошин 37

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Термодинамические характеристики процессов образования комплексов ионов кобальта(II) с D,L-треонином в водном растворе
Л. А. Кочергина, Е. Л. Раткова 43
- Константы ступенчатой диссоциации этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N'-дипропионовой и этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовой кислот
С. Н. Гридчин 51
- Расчет энтальпии растворения неэлектролитов в смешанных растворителях в рамках теории молекулярной ассоциации
Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер 56
- Равновесие жидкость–жидкость в системе *n*-гептан–*n*-перфторгексан
Р. А. Хайрулин, С. В. Станкус, В. А. Груздев, В. А. Битюцкий 62
- Комплексообразование неодима(III) с 2,2'-дипиридилем в растворителях различной полярности
В. П. Смагин, Н. С. Корягина, Г. А. Кривишенко, О. А. Варнавская 68
- Растворимость смесей фуллерен C_{60} –фуллерен C_{70} в стироле при 25°C
К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, О. В. Арапов, Н. И. Алексеев, М. А. Трофимова 72

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- К теории гомогенной нуклеации: неизотермичность модели сцилларда
И. С. Альтман, И. Е. Аграновский, М. Чой, В. А. Загайнов 76

Иерархическая модель кристаллизации в полимерных гелях и пористых телах <i>И. В. Мелихов, А. Л. Николаев, А. В. Гопин, В. Е. Божевольнов</i>	84
Равновесные структуры комплексов $\text{Li}[\text{C}_n]_1$ ($n = 7-12$) и их чередование в зависимости от n <i>А. М. Балашов, А. Ю. Ермилов, Н. Ф. Степанов</i>	90
Квантово-химическое исследование строения и конформационной динамики молекулы акролеина в основном электронном состоянии <i>О. С. Бокарева, В. А. Батаев, И. А. Годунов</i>	94

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Рентгеноэлектронное исследование нанодисперсного гидроксиапатита <i>И. В. Мелихов, Ю. А. Тетерин, В. Н. Рудин, А. Ю. Тетерин, К. И. Маслаков, А. В. Северин</i>	106
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Термодинамические характеристики адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия на границе раздела фаз водный раствор–газ <i>А. А. Фёдорова, М. В. Улитин</i>	113
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние плотности ионогенных групп сорбента на конкурентную сорбцию белков <i>А. Т. Меленевский, О. В. Очкур, А. А. Демин</i>	118
Трехпроводная модель и формула лихтенекера в расчетах электропроводности ионообменных колонок <i>Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Л. А. Анникова</i>	122

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Кинетика фотохимических процессов в полимерно-солевых системах <i>А. А. Остроушко, М. Ю. Сенников</i>	127
Ионно-парные состояния комплексов молекулы иода с инертными газами <i>М. Е. Акоюн, С. С. Лукашов, С. А. Порецкий, А. М. Правиков</i>	132

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Взаимодействие эритромицина с полимерными сорбентами, “настроенными” на молекулу антибиотика <i>О. А. Писарев, Н. М. Ежова, И. С. Гаркушина</i>	142
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Акустические свойства расплавов фторидов и бромидов щелочных металлов с ограниченной смешиваемостью <i>В. И. Минченко, В. П. Степанов</i>	147
--	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Молекулярная и ионная сублимация трибромида эрбия <i>М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов, А. С. Крючков, А. Е. Гришин, К. В. Кремер</i>	152
Теплоты взаимодействия L-глутамина и L-глутаминовой кислоты с KOH и HNO ₃ в водных растворах <i>С. Н. Гридчин, П. А. Ромодановский, Д. Ф. Пырзу</i>	156
Авторский указатель тома 82, 2008 г.	161
Содержание к тому 82 за 2008 г.	173
К сведению читателей и авторов	200

Номер 2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

О феноменологических коэффициентах в уравнениях термодинамики необратимых процессов для анизотропных сред

Э. В. Вейцман 207

Диэлектрические свойства многоатомных спиртов. Асимметричная дисперсия в бутандиолах

В. И. Журавлев, Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева 213

Молекулярная и ионная сублимация трибромида гольмия

М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов, А. С. Крючков, А. Е. Гришин, К. В. Кремер 220

Термодинамический расчет фазовых равновесий в системе неодим–барий–медь–кислород при 0.21 и 1 бар O₂

В. А. Лысенко 230

Особенности фазовых диаграмм жидкость–пар и анализ форм правил азеотропии

Л. А. Серафимов, Т. В. Челюскина, Г. И. Тациевская 235

Термодинамические свойства и термическое разложение октахлортрисилана Si₃Cl₈

Ю. С. Ежов, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов 242

Температурная зависимость паракхора

В. П. Железный, Ю. В. Семенюк, С. Н. Анчербак, Н. В. Емельяненко 246

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимическое исследование водных растворов напроксена натрия

Н. Г. Манин, А. Фини, Г. Л. Перлович 252

Процессы гидратации и протонный транспорт в твердых растворах на основе Ba₂CaWO₆

И. Е. Анимица, Н. А. Кочетова, Т. А. Денисова, Н. А. Журавлев, И. В. Бакланова 262

Синтез и свойства твердых растворов на основе Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁

Н. А. Кочетова, И. Е. Анимица, А. Я. Нейман 269

Объемные характеристики и молекулярно-динамическое моделирование неводных растворов алифатических спиртов

Д. В. Ивлев, А. А. Дышин, О. В. Елисеева, М. Г. Киселев 275

Выявление наногетерогенной структуры водных растворов *n*-пропанола

В. М. Бяков, Л. В. Ланишина, О. П. Степанова, С. В. Степанов 280

Термодинамика набухания кристаллов гидрохлорида новокаина в изопиестическом контакте с водно-солевыми растворами

Т. А. Крысанова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев 286

Точечные избытки в теории обычных и мицеллярных растворов

А. И. Русанов, Ф. М. Куни, А. К. Щёкин 290

Ионная ассоциация и сольватация в растворах перхлоратов магния и никеля в ацетонитриле

О. Н. Калугин, В. Н. Агеенко, Н. А. Отрошко, В. В. Мороз 299

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Расчет структурных и термодинамических характеристик карбонатов меди квантово-химическими методами

М. Р. Бисенгалиева 306

Индуктивный эффект радикального центра и переносимость свойств функциональных групп в *n*-алкильных радикалах

В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, Ю. А. Лебедев 313

Отнесение сигналов в спектрах эпр аксиально симметричных квинтетных динитренов

С. В. Чапышев 322

Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкий калий <i>Д. К. Белащенко</i>	329
Метод расчета эффективных зарядов в молекуле воды <i>Д. Н. Путинцев, Н. М. Путинцев</i>	334
Неэмпирические расчеты молекулярных свойств и термодинамические функции идеального газа мочевины <i>А. В. Кузнецов, А. В. Столяров</i>	339

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Влияние растворителя на образование и спектры поглощения нанодисперсного дисульфида молибдена <i>И. В. Клименко, А. С. Голубь, Т. С. Журавлева, Н. Д. Лененко, Ю. Н. Новиков</i>	346
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция изотопомеров воды на углеродных адсорбентах <i>С. Н. Ланин, Н. В. Ковалева, Л. А. Литвинчева</i>	351
Аномальное поведение <i>n</i> -трет-октилфенилового эфира полиэтиленгликоля (тритона X-100) в системе вода/циклогексан <i>М. Г. Чернышева, Э. А. Тясто, Г. А. Бадун</i>	356
Адсорбция воды, диэтилового эфира и ацетонитрила на кремнеземах с привитым перфторгексильным покрытием <i>Т. М. Рощина, Н. К. Шония, М. С. Лагутова, А. Б. Никольская, В. Ю. Боровков, Л. М. Кустов</i>	361

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Интерпретация различия между работой разделения, определяемой с помощью разделительного потенциала, и термодинамически оцениваемой работой изобарно-изотермического процесса смешения <i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов</i>	370
Синтез и исследование монолитных капиллярных колонок для ионной хроматографии анионов <i>А. А. Курганов, А. А. Королев, Е. Н. Викторова, А. Ю. Канатьева</i>	375

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений галогенидов сурьмы(III) с анилином <i>Т. В. Седакова, А. Г. Мирочник, В. Е. Карасев</i>	380
---	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние одноосного натяжения на стабильность коллагеновых волокон в условиях неоднородного лазерного нагрева <i>О. Л. Захаркина, Н. Ю. Игнатьева, Р. Р. Иксанов, В. А. Каменский, Э. Н. Соболев, В. В. Лунин</i>	383
Термоинактивация щелочных фосфатаз в различных условиях <i>Л. Ф. Атякшева, Б. Н. Тарасевич, Е. С. Чухрай, О. М. Полтораки</i>	391

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние электромагнитного поля высокой частоты на критическую концентрацию мицеллообразования водного раствора додецилсульфата натрия <i>И. Е. Стась, О. П. Михайлова</i>	397
--	-----

ХРОНИКА

Олесь Михайлович Полтораки (1925–2008)	400
--	-----

Номер 3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

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

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

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

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Экспериментальное и теоретическое исследование взаимодействия n-бутилмеркаптана с фенилацетиленом в кислой среде <i>А. К. Дюсенгалиев, К. И. Дюсенгалиев, Т. П. Сериков, Ю. А. Борисов</i>	486
Использование внутренних декартовых координат для описания молекулярных колебаний <i>А. С. Махнев</i>	493

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

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

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

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

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Лазероиндуцированная модификация коллагена в геле пульпозного ядра <i>И. В. Андреева, Н. Ю. Игнатьева, О. Л. Захаркина, В. В. Лунин</i>	590
Окисление пластохинола цитохромным <i>b₆f</i> -комплексом. Исследование методом функционала плотности <i>А. Е. Фролов, А. Н. Тихонов</i>	593
Электросинтез анизидинов в водных растворах серной и уксусной кислот <i>Ю. А. Лисицын, Л. В. Григорьева</i>	596

ХРОНИКА

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

Номер 4**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА
“ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ”**

Влияние матрицы на определение синтетических кортикостероидов и диуретиков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с tandemной масс-спектрометрией <i>М. А. Дикунец, С. А. Анполонова, Г. М. Родченков</i>	607
Хроматографический метод определения эритропоэтина по биохимическим маркерам в допинговом контроле спортсменов <i>С. А. Анполонова, М. А. Дикунец, Г. М. Родченков</i>	615
Сочетание методов высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения для определения сульфатов и глюкуронидов эндогенных стероидов в биожидкостях <i>Е. Н. Семенистая, Э. Д. Вирюс, Г. М. Родченков</i>	625
Влияние внутримолекулярной водородной связи на адсорбцию серосодержащих аминокислот на графитированной термической саже <i>Е. С. Кузнецова, А. В. Ульянов, В. В. Варфоломеева, А. К. Буряк</i>	633
Молекулярно-статистические расчеты адсорбции пролина и его гидроксипроизводных на графитированной термической саже <i>Е. С. Кузнецова, А. В. Ульянов, А. К. Буряк</i>	638
Хроматографическое поведение и термодинамика адсорбции энантиомеров профенов на силикагеле с привитым антибиотиком эремомицином <i>Е. Н. Решетова, Л. Д. Аснин</i>	643
Сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками хлорсодержащих пестицидов <i>С. А. Попов, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Чумичкина, Ю. А. Золотов</i>	649
Влияние внутримолекулярной водородной связи на хроматографическое поведение фенилалкиламинов <i>В. В. Варфоломеева, А. В. Терентьев, А. К. Буряк</i>	655

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамика образования комплексов органических молекул с ионом магния в воде: результаты квантово-химического моделирования <i>Ф. В. Григорьев, А. Ю. Головачева, А. Н. Романов, О. А. Кондакова, В. Б. Сулимов</i>	661
Последовательность фазовых равновесных состояний в системе Tb–Mn–O при термической диссоциации соединения TbMn ₂ O ₅ <i>Л. Б. Ведмидь, А. М. Янкин, О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев</i>	672
Фоонная теплоемкость диборидов: приближение взаимодействующих подрешеток <i>В. В. Новиков</i>	676
Расчет энтальпий образования кислородсодержащих производных адамантана квантово-химическими методами <i>Е. А. Зауэр, О. А. Зауэр</i>	681
Thermochemistry & Nbo Analysis of Peptide Bond: Investigation of Basis Sets and Binding Energy <i>A. Tahan, F. Mollaamin, M. Monajjemi</i>	686
Термодинамические свойства алкилзамещенных гамма-лактонов <i>В. Н. Емельяненко, С. П. Веревкин, Е. Н. Буракова, Г. Н. Роганов, М. К. Георгиева</i>	697
Расчет фазовой диаграммы системы медь–гадолиний <i>А. Л. Восков, И. А. Успенская</i>	704

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

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

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

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

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

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

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Закономерности фотолиза азида таллия <i>Э. П. Суровой, Л. И. Шурыгина, Л. Н. Бугерко, Н. В. Борисова</i>	784
Рекомбинация заряда в возбужденных донорно-акцепторных комплексах с двумя полосами поглощения <i>В. Н. Ионкин, А. И. Иванов, Э. Воте</i>	791

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Стандартная энтальпия образования $(XeF_5)_2[MnF_6](кр.)$ <i>С. Н. Соловьев, А. А. Фирер, А. Я. Дупал</i>	798
--	-----

Номер 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Объемные свойства системы вода–диметилсульфоксид при 278–323.15 К и атмосферном давлении <i>Г. И. Егоров, Д. М. Макаров</i>	805
Структура, нестехиометрия и термодинамические характеристики кислорода в феррите стронция $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, допированном ниобием <i>П. В. Аникина, А. А. Марков, М. В. Патракеев, И. А. Леонидов, В. Л. Кожевников</i>	811
Термодинамика испарения системы $\text{NaI}-\text{PrI}_3$ <i>В. Б. Моталов, Л. С. Кудин, Т. Маркус</i>	818
Стандартные энтальпии образования смешанных оксидов сурьмы и висмута <i>Н. А. Грибченкова, А. В. Стеблевский, Л. Л. Мешков, А. С. Алиханян, Г. Д. Нипан</i>	826
Термохимия и кинетика комплексообразования порфиринов с неплоской структурой макроцикла <i>Д. Б. Березин, М. Б. Березин</i>	830
Фазовые равновесия в системе тиомочевина–бензол <i>Г. Н. Чехова, Т. Я. Арапова, Ю. В. Шубин, Д. В. Пинаков</i>	837

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика окисления оксиэтилированных изононилфенолов под действием пероксида водорода в присутствии неорганических солей <i>Ю. Н. Козырева, И. Н. Заздравных, Н. А. Глухарева, О. Е. Лебедева</i>	843
Дегидрирование циклогексана на промышленном платиновом катализаторе АП-64, подвергавшемся плазмохимическим обработкам <i>В. Д. Ягдовский, З. В. Псху, Н. Ю. Исаева, Т. В. Ягдовская, Р. А. Кифяк, К. С. Беляева</i>	847
Кинетика окислительного алкоголиза фосфида цинка в присутствии кислорода и смешанного катализатора $\text{FeCl}_3\text{--I}_2$ в растворе бутанола <i>Ж. У. Ибраимова, Г. С. Полимбетова, М. М. Алешкова, А. К. Борангазиева</i>	852
Влияние механической активации и природы носителя на структурные и диффузионные свойства цеолитсодержащих катализаторов <i>Л. М. Коваль, Ю. И. Гойворонская, М. Н. Потуданская, Г. С. Боженкова, Е. А. Паукштис</i>	856
Окислительная деструкция лигнина при озонировании древесины <i>Н. А. Мамлеева, С. А. Аутлов, А. В. Фионов, Н. Г. Базарнова, В. В. Лунин</i>	860
О возможности отрыва атомарного водорода при захвате электрона брэнстедовским центром в цеолитах <i>М. Н. Михайлов, Н. Д. Чувылкин, И. В. Мишин, Л. М. Кустов</i>	868

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

<i>pVT</i> -Свойства и фазовые равновесия в бинарной системе <i>n</i> -пентан + вода <i>С. М. Расулов, А. Р. Расулов</i>	873
Влияние природы фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации янтарной кислоты <i>Т. Д. Орлова, С. А. Бычкова, П. В. Яшков</i>	877
Расчет структурных параметров водных растворов пропанола по методу Монте-Карло <i>А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин</i>	880
Study of Temperature Effect on Uni-Univalent and Uni-Bivalent Ion Exchange Reaction <i>R. S. Lokhande and S. A. Parab</i>	889
Ограничения модели Вильсона при описании избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов <i>В. М. Раева, С. К. Ключиков, А. К. Фролкова, Л. А. Серафимов</i>	893

Физико-химические свойства комплексонов – производных тетрапиридилпорфина

Н. М. Березина, М. И. Базанов, А. С. Семейкин, М. Б. Березин

903

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Оптические свойства молекул и хромогенных агрегатов ксантеновых красителей

Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Еришов

911

Стационарные состояния и диссоциация радикала H_3O в кластерах воды*С. К. Чулков, Н. Ф. Степанов, Ю. В. Новаковская*

918

Maximizing the Solar Energy Storage of Di-Substituted Norbornadiene–Quadricyclane System Through Electronic Effects

E. Vessally

930

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВИонный обмен $\text{H}^+ - \text{Cu}^{2+}$ на нанокompозите Cu^0 -сульфокатионообменник КУ-23 в растворах с различным значением pH*Е. В. Золотухина, Т. А. Кравченко*

934

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Термическое уравнение сорбции аммиака ацетатом целлюлозы

И. В. Воротынцев, Т. В. Гамаюнова

939

Сорбция воды на кристаллических каликс[4]аренах

О. В. Суров, М. И. Воронова

943

Динамика восстановительной сорбции кислорода зернистым слоем электрононообменника с различной дисперсностью меди

Д. В. Конев, Т. А. Кравченко, А. И. Калиничев, Е. С. Киприянова

948

Кислородная нестехиометрия, термодинамические и структурные свойства двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ *А. Ю. Сунцов, И. А. Леонидов, А. А. Марков, М. В. Патракеев, Я. Н. Блиновсков, В. Л. Кожевников*

954

Равновесная сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках из растворов различной кислотности

Д. В. Овсянникова, Л. П. Бондарева, В. Ф. Селеменев, С. И. Карпов

961

Динамика сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами

А. В. Мамченко, Т. В. Кушнир

967

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Влияние химической модификации на газохроматографические свойства полимерных сорбентов полисорба-1, хайсепа Q и диатомитового носителя хромосорба P NAW

*Е. Ю. Яковлева, В. Ю. Белоцерковская, В. П. Фадеева,
Г. С. Литвак, Е. А. Паукитис, Д. Э. Бабушкин*

972

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Роль размерного фактора в электронных и пробойных процессах при барьерном электрическом разряде в дисперсной системе

М. М. Алиев, Е. А. Зеленкова

978

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохромные свойства систем индолиновые спирооксазины–термопластические полимеры, полученных методом сверхкритической флюидной импрегнации

*Н. Н. Глаголев, А. Б. Соловьева, А. В. Котова, В. Т. Шашкова, Б. И. Западинский,
Н. Л. Зайченко, Л. С. Кольцова, А. И. Шиенок, П. С. Тимашиев, В. Н. Баграташвили*

985

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Стандартные энтальпии сгорания и образования кобальтового комплекса тетраакс(4-метоксифенил)порфина в кристаллическом состоянии

Р. П. Тарасов, А. В. Волков, М. И. Базанов, А. С. Семейкин

993

ДИСКУССИИ

О колебательном характере процесса сорбции аминокислот на катионитах

М. П. Цюрупа, Л. А. Павлова, А. В. Пастухов, В. А. Даванков

996

К сведению читателей и авторов

1000

Номер 6**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Описание равновесия фаз в неидеальных системах с помощью теории интегральных уравнений

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

1005

Энтальпии взаимодействия сильноосновных анионитов с ионами аминокислот

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

1016

Энтальпия взаимодействия водного раствора метионина с карбоксильными катионитами в медной форме

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

1021

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

Л. М. Раменская, Е. П. Гришина

1026

Теплоемкость и термодинамические функции EuPO_4 в области 0–1600 К

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

1032

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

Я. О. Шабловский

1039

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

Т. Н. Ломова, М. Е. Малов, М. В. Клюев

1046

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

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

Л. И. Меньшиков, В. Н. Прусаков

1054

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

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

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

1059

Образование димеров и эксимеров налидиксовой кислоты в водных растворах

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

1064

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

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

1069

Влияние природы фонового аниона на буферную емкость глицинсодержащих электролитов никелирования

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

1073

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

О. О. Воскресенская, Н. А. Скорик

1079

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Индукцированный давлением спиновый переход в модельном соединении $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$
Г. Г. Левченко, Г. В. Букин, А. Б. Гаспар, Дж. А. Реал 1085
- Анализ колебательной структуры УФ-спектра поглощения паров метакрилоилхлорида
Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин 1090
- Потенциальные функции внутреннего вращения молекулы метакрилоилхлорида в основном и возбужденном электронных состояниях
Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, С. В. Краснощеков, Ю. А. Пентин 1098
- Самопроизвольная поляризация полярной жидкости вблизи гидрофобной поверхности
Л. И. Меньшиков, П. О. Федичев 1103
- Непарные взаимодействия в кластерах $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ в условиях термических флуктуаций
С. В. Шевкунов 1108
- Масс-спектрометрия вторичных ионов органических материалов с использованием глицериновой матрицы
В. Н. Мельников, В. А. Литвинов, В. Т. Конне, В. В. Бобков 1115
- Мезоскопическое моделирование структуры гидратированной иономерной мембраны на основе сульфированного ароматического поли(эфир-эфир-кетона)
П. В. Комаров, И. Н. Веселов, А. С. Павлов, П. Г. Халатур 1121
- Модель надмолекулярной структуры, явлений агрегации и диэлектрической проницаемости растворов, содержащих звездообразные агрегаты
В. А. Дуров, А. П. Москалец 1127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Адсорбция биогенных аминов углеродными нанотрубками
И. Г. Сидоренко, О. В. Маркитан, Н. Н. Власова, Г. М. Загоровский, В. В. Лобанов 1139

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Сорбция кварцетина высокоосновными анионообменниками
Н. А. Удалова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, И. А. Шармар 1143
- Физико-химические свойства микро-мезопористых материалов, полученных рекристаллизацией цеолита BEA
В. В. Ордомский, Ю. В. Монахова, Е. Е. Князева, Н. С. Нестеренко, И. И. Иванова 1150
- Изотермы сорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов циклогексана и гептана на магнетите
В. В. Королев, О. В. Балмасова, А. Г. Рамазанова 1156
- Удельная поверхность и пористая структура графитовых материалов
О. Н. Шорникова, Е. В. Коган, Н. Е. Сорокина, В. В. Авдеев 1161

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Температурная зависимость сорбционной емкости ионита в системе глицин–нитрат никеля–ионит АНКБ-35 в интервале 298–338 К
А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, М. В. Енютина 1165
- Влияние содержания конкурирующего иона-вытеснителя на эффективность разделения редкоземельных элементов в вытеснительной комплексообразовательной хроматографии
О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева 1169

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Электропроводность сетчатого полимера на основе тетрафенилкаликс[4]резорцинарена
Г. Н. Альтиулер, Е. В. Остапова 1171

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Люминесцентные свойства трифторацетатов европия

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

Теплоемкость фосфида индия

А. С. Пашилкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова 1191Стандартная энтальпия образования $K_2[NiF_6]$ (кр.)*С. Н. Соловьев, К. И. Шаталов* 1193Теплоемкость системы этиленгликоль–тетрагидрофуран
в интервале концентраций 0–20 мол. % тетрагидрофурана*М. Н. Родникова, Д. Б. Каюмова, Л. Я. Цветкова, И. А. Солонина* 1196Влияние фазовых превращений в продуктах ударно-волновых реакций
на скорость движения фронта реакции*С. С. Бацанов, Ю. А. Гордолопов* 1199**Номер 7****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Тепловые эффекты диссоциации N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты

А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, Т. Д. Орлова, В. М. Никольский 1205

Свойства графитовых электродов, модифицированных системой хинон–гидрохинон

А. Ю. Михеев, М. В. Лемеш, А. А. Пендин 1210Тепловые эффекты образования комплексов иона Co^{2+} с карбоновыми кислотами*Т. Д. Орлова, А. В. Катровцева, С. А. Бычкова* 1214

Фазовые равновесия в системе неодим–барий–медь–кислород при низких давлениях кислорода

В. А. Лысенко 1217Термодинамические свойства кристаллического пентанатрийгафний *трис*(фосфата)*Е. А. Асабина, В. И. Петьков, А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова* 1222**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Кинетика гидрирования метилтрихлорсилана гидридом кальция

В. М. Воротынцев, Г. М. Мочалов, С. С. Суворов, И. В. Баранова 1228Роль иодсодержащего промотора в формировании активной
поверхности поликристаллического серебряного катализатора*В. С. Мальков, А. С. Князев, О. В. Водянкина, И. К. Пак,
Е. В. Черников, А. Н. Саланов, Л. Н. Курина* 1232**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**Механизм взаимодействия полиметакриловой кислоты
с додецилбензолсульфонатом натрия в водных растворах*А. В. Сачко, В. П. Загордонский, А. С. Волошиновский, Т. Ю. Голод* 1238

Термодинамика пересольватации ионов кальция и кадмия в водно-этанольных смесях

Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк 1246

Политерма растворимости и влияние температуры на энтальпию и энтропию растворения <i>В. И. Белеванцев, В. А. Федоров, Е. В. Тетенкова, В. И. Малкова</i>	1250
Влияние трифторацетата натрия на функцию кислотности растворов трифторуксусной кислоты в N,N-диметилформамиде <i>И. С. Кислина, Н. Б. Либрович, С. Г. Сысоева</i>	1255
Термодиффузия хлорида водорода в водных растворах N,N-диметилформамида и ацетона <i>В. Н. Соколов, Л. П. Сафонова</i>	1262
Термохимия растворения L-цистеина и L-аспарагина в водных растворах 1,4-диоксана и ацетона <i>В. Г. Баделин, И. Н. Межевой</i>	1267
Структуры гетероассоциатов в смесях фторметакрилатов с метилметакрилатом <i>К. И. Манько, В. В. Зайцева, В. И. Мельниченко, О. П. Бовкуненко, Т. Г. Тюрина</i>	1271
Определение предельного парциального мольного объема растворов монокарбоксильных кислот в бензоле методом молекулярно-динамического моделирования <i>М. В. Авдеев, И. А. Боднарчук, В. И. Петренко, Х. Т. Холмуродов, С. П. Ярадайкин</i>	1275

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Сравнительный анализ состояний атомов лития и натрия в кластерах воды <i>А. В. Воронцов, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов</i>	1281
Принцип максимального заполнения и характеристики подрешеток атомов водорода <i>В. Н. Сережкин, Д. В. Пушкин, Л. Б. Сережкина</i>	1293
Энергетические параметры полиморфов 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана и их фазовых превращений <i>Н. И. Головина, А. Н. Утеньшев, К. В. Боженко, Н. В. Чуканов, В. В. Захаров, Б. Л. Корсунский</i>	1302
Performance of Multi-Reference CI Method in Calculations of Weakly Bonded Sr_2 and Ba_2 Molecules <i>A. V. Mitin</i>	1310

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Криосинтез и газочувствительные свойства наноструктурных сульфидированных пленок свинца <i>М. С. Мухин, В. В. Загорский, В. Е. Боченков, Г. Б. Сергеев</i>	1315
Влияние добавок фуллерена на структуру полистирольных пленок <i>О. В. Алексеева, Н. А. Багровская, С. М. Кузьмин, А. В. Носков, И. В. Мелихов, В. Н. Рудин</i>	1320
Характерные размеры пучков углеродных нанотрубок <i>Н. И. Алексеев, Н. А. Чарыков</i>	1327
Механизм первой стадии образования наночастиц магнетита, полученных методом химического осаждения <i>Р. А. Али-заде</i>	1333
Синтез, структура и свойства углеродсодержащих нанокмполитов на основе никеля, палладия и железа <i>А. Е. Ермаков, М. А. Уймин, Е. С. Локтева, А. А. Мысик, С. А. Качевский, А. О. Туракулова, В. С. Гавико, В. В. Лунин</i>	1338

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Протонная магнитная релаксация в ароматических полиамидах при сорбции водяного пара <i>Т. В. Смотрина, Ю. С. Чулкова, Д. В. Карасев, Н. П. Лебедева, К. Е. Перепелкин, С. Ф. Гребенников</i>	1346
Электроразрядная обработка поверхности бентонитовой глины, содержащей монтмориллонит <i>А. М. Гашимов, М. А. Гасанов</i>	1352
Термодинамика адсорбции бензола на угле, полученном пиролизом сверхсшитого полистирола <i>Л. Д. Аснин, В. А. Даванков, А. В. Пастухов, К. Качмарски</i>	1356
Сорбент на основе оксида алюминия, модифицированного тайроном <i>Т. И. Тихомирова, С. С. Кубышев, А. В. Иванов, П. Н. Нестеренко</i>	1360

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Влияние природы стационарной фазы на газохроматографическое удерживание сорбатов в монолитных колонках

В. Е. Ширяева, А. А. Королев, Т. П. Попова, А. А. Курганов 1365

Накопление конкурирующего иона вытеснителя в зоне удерживающего иона при разделении редкоземельных элементов методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии

О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева 1370

Влияние относительного содержания и накопления конкурирующего иона-вытеснителя на эффективность разделения редкоземельных элементов в вытеснительной комплексообразовательной хроматографии при использовании различных удерживающих ионов

О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Э. А. Чувелева 1374

Влияние состава элюента на удерживание производных некоторых ароматических гетероциклов в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии

С. В. Курбатова, Б. Р. Сайфутдинов 1377

Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции в системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой

Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина 1384

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Стандартные энтальпии образования кристаллов $(\text{ClOF}_2)_2[\text{MnF}_6]$ и $\text{ClOF}_2[\text{BF}_4]$

А. А. Фирер, С. Н. Соловьев, А. Я. Дупал 1391

Стандартная энтальпия образования кристаллов $\text{XeF}_5[\text{BF}_4]$

С. Н. Соловьев, А. А. Фирер, К. А. Минасян 1394

Определение стандартных энтальпий образования 1-нитродиспиро[2.0.2.1]гептана и 1-нитродиспиро[2.0.3.1]октана

С. В. Мельханова, С. М. Пименова, Н. В. Яшин 1396

Стандартная энтальпия образования 4,4'-динитродифенилового эфира

С. В. Мельханова, С. М. Пименова, И. А. Нестеров 1399

Номер 8

Естественная гомохиральность элементарных частиц и метеоритная бомбардировка как возможный источник добиологической молекулярной хиральности

В. А. Даванков 1405

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства $(2,2'$ -дипиридил)бис(4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)кобальта

А. В. Арапова, М. П. Бубнов, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Н. А. Скородумова, Н. Н. Смирнова 1417

Проблемы взаимного согласования термодинамических данных

А. Н. Корнилов, В. А. Титов 1422

О проблеме перечисления фазовых диаграмм

В. И. Косяков, В. А. Шестаков, Е. В. Грачёв 1427

Термодинамические свойства дельта-лактонов

В. Н. Емельяненко, С. П. Веревкин, Е. Н. Буракова, Г. Н. Роганов, М. К. Георгиева 1433

Энтальпии образования твердых растворов замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова, Е. А. Гудилин 1442

Межфазное натяжение на границе расслаивающихся расплавов фторида лития с галогенидами цезия

В. П. Степанов, И. В. Рукавишников, В. Н. Локетт 1447

Термодинамические свойства бис-(η^6 -*o*-ксилол)хром(I) фуллерида в области от $T \rightarrow 0$ до 340 К

*А. В. Маркин, В. А. Рученин, Н. Н. Смирнова, Г. В. Маркин,
Ю. А. Шевелев, В. А. Куропатов, Г. А. Домрачев*

1451

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика разложения озона в воде, влияние pH и температуры

Б. Г. Ершов, П. А. Морозов

1457

Гидродеchlorирование хлорбензола в паровой фазе в присутствии
нанокмпозитов металл–углерод на основе никеля, палладия и железа

*Е. С. Локтева, С. А. Качевский, А. О. Туракулова, Е. В. Голубина,
В. В. Лунин, А. Е. Ермаков, М. А. Уймин, А. А. Мысик*

1463

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Температурные зависимости и способы функционального представления
скорости магнитной релаксации протонов в водных растворах электролитов

Н. А. Мельниченко, В. И. Чижик, А. С. Выскребенцев, А. В. Тювеев

1471

Влияние структуры макроцикла на сольватацию неплоских порфиринов в органических растворителях

Д. Б. Березин, А. С. Семейкин, М. Б. Березин

1480

Свойства воды в растворах гидрофильных полимеров

Н. Б. Ферапонтов, М. Г. Токмачев, А. Н. Гагарин

1487

Зависимость осмотического коэффициента от состава многокомпонентных растворов

А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский

1493

Molar Volumes, Viscosity and Isentropic Compressibility
of Some Primary Monoalkanols Solutions in Aqueous N,N-Dimethylformamide

M. N. Roy, R. Chanda and G. Ghosh

1499

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Взаимодействие комплексов $\text{Cr}_2^*\text{ZrCH}_3^+$ ($\text{Cr}^* = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_{13}\text{H}_9$) с молекулой этилена.

Исследование методом функционала плотности

Л. Ю. Устынюк, Э. А. Фушман, С. С. Лалаян

1510

Фотоиндуцированные превращения производных азиридина в жидкокристаллических матрицах

*А. И. Збруев, В. Д. Паникарская, Н. А. Касян, Л. Н. Завора,
Л. Н. Лисецкий, С. М. Десенко, В. А. Чебанов*

1518

Theoretical Studies on the Alkylidene Germolenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{GeLiF}$
and Its Insertion Reaction with R–H (R = F, OH, NH_2 , CH_3)

Xiaojun Tan, Weihua Wang, Ping Li, Fei Liu

1523

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Окисление изопропилбензола в присутствии нанопорошков меди

Т. А. Федущак, Н. В. Сизова, Л. М. Величина

1531

Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана

М. П. Федотова, Г. А. Воронова, Е. Ю. Емельянова, Н. И. Радишевская, О. В. Водянкина

1539

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Конверсия изотопобогащенного по ^{12}C монооксида углерода в метан

А. А. Артюхов, Я. М. Кравец, Ал. А. Артюхов, А. Е. Брыксин, И. П. Гнидой, А. Л. Устинов

1544

Теоретический анализ сорбции комплексонов на сульфокатионитах
при вытеснительной комплексообразовательной хроматографии

О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова

1548

Поляризационный эффект при сорбции и удерживании сорбатов в газовой хроматографии

*Н. М. Хамалетдинова, О. В. Кузнецова, А. Н. Егорочкин,
Я. И. Яшин, Т. И. Лопатина, М. П. Шурыгина*

1553

Application of Br-82 as a Radioactive Tracer Isotope to Study Bromide Ion-isotopic Exchange Reaction in Strongly Basic Anion Exchange Resin Duolite-161

R. S. Lokhande, P. U. Singare, S. R. D. Tiwari

1558

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кинетические модели роста стволовых клеток

Ю. А. Ершов

1564

Физико-химические особенности железопорфиринасодержащих электродов в биомиметических сенсорах каталазного и пероксидазного типов

Н. А. Сардарлы, Т. М. Нагиев

1570

Бесконтактное измерение теплофизических и оптических параметров биологических тканей и материалов методом лазерной ИК-радиометрии

А. В. Кондюрин, А. П. Свиридов, М. В. Обрезкова, В. В. Лунин

1575

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Свечение и электризация при течении диэлектрических жидкостей в узком канале

М. А. Маргулис, В. Н. Пильгунов

1585

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамическая причина расслоения молекулярных смесей под давлением и детонационный синтез алмаза

С. С. Бацанов

1591

Совместная растворимость оксидов меди и цинка в аммиачно-аммонийных растворах

А. А. Перетрутов, М. Н. Чубенко, П. П. Ким, Ю. И. Якунин

1594

ДИСКУССИИ

О некоторых ошибочных гипотезах в кинетике цепных процессов

Н. М. Рубцов

1598

Номер 9

9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry: Physical Chemistry 2008 (Belgrade, September 24–26, 2008)

Предисловие

1605

Chemical Thermodynamics and Thermochemistry

Enthalpy of Formation of Acyclic Saturated Ketones

S. Marković, A. Despotović, D. Jovanović, I. Đurović

1606

Chemical Kinetics and Catalysis

Characterisation of Double Oxide System Cu–Cr–O Supported on γ -Al₂O₃

Z. Cherkezova-Zheleva, H. Kolev, J. Krstić, D. Dimitrov, K. Ivanov, D. Loncarević, D. Jovanović, I. Mitov

1612

Oxidation of Formic Acid on Platinum Surfaces Decorated with Cobalt(III) Macrocyclic Complexes

S. Stevanović, K. Babic-Samardžija, S. P. Sovilj, A. Tripković and V. M. Jovanović

1618

Iodine(+1) Reduction by Hydrogen Peroxide <i>G. Schmitz</i>	1623
Theoretical and Experimental Studies of the All Gas-Phase Iodine Laser <i>M. Endo, T. Nakamura, T. Masuda and Taro Uchiyama</i>	1628
Influence of Different Degradation Medium on Release of Ascorbic Acid from Poly(D,L-lactide-co-glycolide) nano and Microspheres <i>M. Stevanović, D. Uskoković</i>	1633
The State of Nickel in the Silver Modified NiMg/SiO ₂ Vegetable Oil Hydrogenation Catalysts <i>M. Gabrovska, D. Nikolova, J. Krstić, M. Stanković, P. Stefanov, R. Edreva-Kardjieva, D. Jovanović</i>	1637
Activity of Polymer Supported Cobalt Catalyst in the Bray-liebhafsky Oscillator <i>S. Anić, J. Maksimović, D. Lončarević, N. Pejić, Ž. D. Čupić</i>	1644
Influence of Microwave Irradiation on Enzyme Kinetics <i>V. M. Pavelkić, D. R. Stanisavljev, K. R. Gopčević, M. V. Beljanski</i>	1649
Kinetic Analysis of Experimental Intensity Curves Obtained during Zeolite a Synthesis Using in situ ²⁷ Al NMR Spectroscopy <i>Z. Miladinović, J. Zakrzewska, V. Dondur</i>	1654
Structural and Textural Properties of Al,Fe-Pillared Clay Catalysts <i>P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, A. Rosić N. Jović-Jovičić, D. Jovanović</i>	1661
Dynamic States of the Bray–Liebhafsky Reaction when Sulfuric Acid is the Control Parameter <i>N. Pejić, J. Maksimović, D. Ribić and Lj. Kolar-Anić</i>	1666
Temperature Influence on the Malonic Acid Decomposition in the Belousov–Zhabotinsky Reaction <i>S. M. Blagojević, S. R. Anić, Ž. D. Čupić, N. D. Pejić and Lj. Z. Kolar-Anić</i>	1672

Structure of Matter and Quantum Chemistry

Rate Constants of Atomic Hydrogen Formation in H ₃ O ⁺ (H ₂ O) _n + e ——— H + (H ₂ O) _n Gas-Phase Processes <i>N. F. Stepanov and Yu. V. Novakovskaya</i>	1678
Optical Properties of CdSe and CdSe/ZnS Quantum Dots Dispersed in Solvents of Different Polarity <i>N. D. Abazović, J. Ž. Kuljanin-Jakovljević and M. I. Čomor</i>	1687
Isotope Effects on Band Intensities in the B ² Σ ⁺ –X ² Σ ⁺ System of GaO Isotopomers <i>M. Kuzmanović, V. Bojović, J. Savović and A. Antić-Jovanović</i>	1691
Attenuated Total Reflectance–Fourier Transform Infrared Microspectroscopy of Copper(II) Complexes with Reduced Dextran Derivatives <i>G. S. Nikolić, M. Cakić, Ž. Mitić, B. Ilić and P. Premović</i>	1696
Large Deviation Spectra of Chaotic Time Series from Bray–Liebhafsky Reaction <i>A. Z. Ivanović, Ž. D. Čupić, Lj. Z. Kolar-Anić, M. M. Janković and S. R. Anić</i>	1702
Modification of Electronic Properties of Pt(111) Surface by Means of Alloyed and Adsorbed Metals: DFT Study <i>I. A. Pašti, S. V. Mentus</i>	1707
Solvent–Reagent Effect in Chemical Detection of Energetic Materials Type Contaminants <i>E. Dimitriu, S. C. Moldoveanu, E. E. Iorgulescu</i>	1713
Copper, Iron and Zinc Interactions with Chlorophyll in Extracts of Photosynthetic Pigments Studied by VIS Spectroscopy <i>J. Zvezdanović and D. Marković</i>	1718

Physical Chemistry of Surface Phenomena

¹³⁷ Cs Desorption from Lichen Using Acid Solutions <i>A. Čučulović, D. Veselinović, S.S. Miljanić</i>	1723
---	------

Physical Chemistry of Separation Processes. Chromatography

Mass Transfer and Fluid Flow Visualization in Packed and Fluidized Beds by the Adsorption Method

N. Bošković-Vragolović, R. Garić-Grulović, Ž. Grbavčić, R. Pjanović 1726

High-Performance Liquid Chromatographic Analysis
of Anthraquinone Compounds in the Lichen *Laurera Benguelensis*

N. Manojlović, Z. Marković, W. Gritsanapan and K. Boonpragob 1730

Colloid Chemistry and Electrochemistry

Effect of Synthesis Parameters on Polymethacrylic Acid Xerogel Structures and Equilibrium Swelling

V. Panić, J. Jovanović, B. Adnadjević, S. Velicković 1734

Electrohydrodynamics of Developed Liquid/Liquid Interfaces: Fractional Order Time Delay Systems

A. M. Spasic 1739

Cyclic Voltammetry Study
of (5-Ethoxycarbonylmethylidene-4-oxothiazolidin-2-ylidene)-N-phenylethanamide

I. Cekić-Lasković, D. M. Minić, M. Baranac-Stojanović, R. Marković, E. Volanschi 1747

Photochemistry and Magnetochemistry

Micro- and Nanosecond Laser TiN Coating/Steel Modification: Morphology Studies

M. Trtica, V. F. Tarasenko, B. Gaković, A. N. Panchenko, B. Radak and J. Stasić 1753

Biophysical Chemistry

Mechanisms and Parameters of Transients and Oscillations of Delayed Chlorophyll Fluorescence
in the Thylakoid Membrane of the Intact Maize Leaf

Č. N. Radenović, M. G. Jeremić, G. V. Maximov, M. V. Beljanski and A. R. Radojčić 1758

Effect of Edta on Copper-Induced Inhibition of Rat Myometrial ecto-ATPase Activity

M. Milošević, S. Petrović, I. Stanojević, D. Drakulić, N. Veličković and A. Horvat 1768

Effects of Acute Gamma-Irradiation on Extracellular Adenine Nucleotide Hydrolysis in Developing Rat Brain

I. Stanojević, D. Drakulić, N. Veličković, M. Milošević, S. Petrović and A. Horvat 1772

Na⁺/K⁺-Atpase – Activity and Inhibition

M. Čolović, D. Krstić, K. Krinulović, T. Momić, J. Savić, A. Vujačić, and V. Vasić 1778

Development and Validation of a New High-Performance Liquid Chromatographic Method
for the Loperamid Hydrochloride Determination in Drugs

G. S. Nikolić, I. Savić, and V. Marinković 1785

Identification and Compatibility of the Major Active Principles in Some New Natural Origin Antiseptics

G. S. Nikolić, S. Zlatković and N. Nikolić 1788

Antioxidant Enzymes Expression and Activity in Liver of Stressed Wistar Rat

J. Djordjević, A. Nićiforović, and M.B. Radojčić 1793

Other Problems of Physical Chemistry

β-Carotene Removal from Soybean Oil with Smectite Clay Using Central Composite Design

L. Rožić, S. Petrović, T. Novaković 1797

Номер 10

К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Великий сын России

Ю. Г. Папулов 1805

О жизни и творчестве Д.И. Менделеева

И. Д. Дмитриев 1814

Нанохимия и магнетизм

А. Л. Бучаченко 1817

“Абсолютная температура кипения” и “критическая температура”

Ю. К. Товбин 1824

Критические точки на кривых расслаивания пар – жидкость в неоднородных системах

Ю. К. Товбин 1829

Современное развитие гидратной теории растворов Менделеева

Ю. А. Ершов 1843

Критические явления в жидкостях (теория)

Г. А. Мартынов 1847

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯТермодинамические активности компонентов в расплаве системы $\text{NaI}-\text{PrI}_3$

В. Б. Моталов, Л. С. Кудин, Т. Маркус 1861

Моделирование роста колоний при спинодальном распаде метастабильных фаз

И. К. Разумов 1865

Гетерогенные равновесия и кинетика фазового перехода изотропная жидкость–нематик в многокомпонентной смеси 4-алкил-4'-цианобифенилов

С. В. Костромин, С. В. Бронников, В. В. Зув 1872

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗКинетика комплексообразования в системе тритиадиазолтри[3,4-ди(4-*трет*-бутилфенил)-пиррол]макроцикл–ацетат меди(II)–ДМФА– H_2O

Т. Н. Ломова, Е. Г. Можжухина, Е. А. Данилова, М. К. Исляйкин 1877

Закономерности горения водорода вблизи нижнего предела воспламенения в кинетической области обрыва цепей

Н. М. Рубцов, Г. И. Цветков, В. И. Черныш 1884

Новый метод определения констант скорости диспропорционирования семихинонных радикалов по нестационарной кинетике цепных реакций хинониминнов с гидрохинонами

С. Я. Гадомский, В. Т. Варламов 1888

Методика исследования цепных газофазных процессов в поточном реакторе полного перемешивания с регистрацией излучения реакционной смеси

Г. Н. Саргсян 1896

Кинетика жидкофазной гидрогенизации малеата натрия водородом, адсорбированным на поверхности скелетного никеля

П. О. Коростелева, М. В. Улитин, М. В. Лукин, Д. В. Филиппов 1899

Влияние плазмохимической обработки платинового катализатора на его активность в реакции дегидрирования циклогексана

Н. А. Галимова, З. В. Псху, А. В. Наумкин, И. О. Волков, Т. В. Ягодовская, В. Д. Ягодовский 1904

Влияние природы заместителя на адсорбционную способность и скорость жидкофазной гидрогенизации нитробензолов

О. В. Лефедова, И. В. Смирнова, М. П. Немцева 1911

Кинетика и механизм реакции газофазного N-окисления пиридина пероксидом водорода

И. Т. Нагиева

1915

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимия координации никотинамида железом(III) и протонирования лиганда в водно-этанольных смесях

К. В. Граждан, С. В. Душина, В. А. Шарнин

1918

Apparent Molar Volume, Viscosity and Adiabatic Compressibility of Some Mineral Sulphates in Aqueous Binary Mixtures of Formamide at 298.15, 308.15 and 318.15 K

M. N. Roy, R. Chanda and B. K. Sarkar

1922

Константы диссоциации фосфорной кислоты в смеси диметилформамид–вода при 298.15 K

Л. П. Сафонова, Ю. А. Фадеева, А. А. Пряхин

1932

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Достижимый перегрев растворов азот–гелий

В. Г. Байдаков

1936

Особенности водородного связывания в сверхкритической воде вблизи кривой насыщения

О. В. Ведь, М. Л. Антипова, В. Е. Петренко, Г. А. Альпер

1942

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние боковых заместителей α-аминокислот на их сорбцию катионообменной мембраной

Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев, А. В. Крисиллов, Г. Ю. Орос

1948

Отрицательная адсорбция атомов хрома на межфазовой границе сплав–оксидная пленка в процессах окисления на воздухе и анодной пассивации сплавов Fe–Cr и Ni–Cr

Ю. Я. Андреев, И. А. Сафонов

1953

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Сравнительный анализ влияния фото- и термоактивации на сенсорные свойства пленок этиопорфирина кобальта (II)

М. А. Гольдштрах, С. Г. Дорофеев, А. А. Ищенко, Ю. М. Киселёв, Н. Н. Кононов

1960

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Фермент-полиэлектролитный комплекс. Влияние солей на взаимодействие уреазы с полиаллиламином

С. А. Тихоненко, Е. А. Сабурова, Е. Н. Дурденко, Б. И. Сухоруков

1966

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О механизме возникновения свечения и электризации при течении жидкостей в узком канале

М. А. Маргулис, В. Н. Пильгунов

1975

Влияние строения катиона высшей четвертичной аммониевой соли на обмен хлорид–нитрат

Е. М. Рахманько, М. С. Марковская, Л. С. Станишевский, Ю. С. Зубенко, А. Р. Цыганов

1980

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние воды на активность три-*n*-бутилфосфата в системе H₂O–разбавитель

А. В. Очкин, Д. Ю. Гладилов, С. Ю. Нехаевский

1986

Расчет состава органической фазы системы H₂O–HNO₃–три-*n*-бутилфосфат

А. В. Очкин, Д. Ю. Гладилов, С. Ю. Нехаевский

1988

Моделирование сорбции катионов на поверхности селективного сорбента с учетом возможности их десорбции

Е. Р. Шукин, З. Л. Шулиманова, Т. Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Л. И. Трахтенберг

1992

Энтальпии растворения и образования L-глутамин в воде и водных растворах КОН

С. Н. Гридчин, П. А. Ромодановский, Н. Г. Дмитриева

1995

Физико-химические свойства эвтонических водных растворов тетрааммиаков цинка и меди при 293—323 К

А. А. Перетрутов, М. Н. Чубенко, П. П. Ким

1998

Номер 11

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства жидкости и пара в системе кадмий–таллий–свинец

В. Н. Володин

2005

Термодинамика сублимации молекулярных кристаллов фенаматов

А. О. Суров, Г. Л. Перлович

2011

Термодинамические свойства комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами

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

2015

Условия образования и физико-химические свойства фаз $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Е. А. Филонова, А. Н. Петров

2020

Динамические критерии плавления–кристаллизации

С. С. Бацанов

2024

Термохимия реакций комплексообразования ионов 3d-переходных металлов с L-серином в водном растворе

Л. А. Кочергина, О. М. Дробилова

2030

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Новые неплатиновые электрокатализаторы на основе Ru для прямого окисления этанола в щелочном топливном элементе

М. Р. Тарасевич, В. Н. Титова, А. А. Явич, Н. В. Петрова, В. А. Богдановская

2039

Получение водорода каталитическим пиролизом этанола на никелевом катализаторе

Н. В. Лапин, А. Н. Редькин, В. С. Бежок, А. Ф. Вяткин

2044

Распад виниловых эфиров как двухцентровая синхронная реакция

Т. С. Покидова, А. Ф. Шестаков

2049

Окисление толуола на оксидах переходных металлов

И. С. Томский, М. В. Вишнецкая, Ю. Н. Руфов

2057

Механизм реакции гетерогенно-каталитического монооксидирования производных тιοфена в S-положении пероксидом водорода

И. Т. Нагиева

2062

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Исследование кислотно-основных реакций по Луксу–Флуду в расплаве KBr при 800°C

Т. П. Реброва, В. Л. Чергинец, Т. В. Пономаренко

2068

Физико-химические свойства низкотемпературной ионной жидкости бромид серебра – бромид 1-бутил-3-метилимидазолия

Е. П. Гришина, Л. М. Раменская, А. М. Пименова

2072

Ion–solvent and Ion–ion Interactions of Phosphomolybdic Acid in Aqueous Solution of Catechol at 298.15, 308.15, and 318.15 K

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

2076

Диафаммы растворимости тройных систем иодид калия–вода–этанол и иод–вода–этанол при 25°C

Т. М. Варламова, Е. М. Рубцова, С. П. Муштакова

2085

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Optical Rotation and Two Chiral C Atoms of Aliphatic Cyclic Dipeptides

Hui Fu, Rui-yan Hou, Xin-ming Zhou, Zheng-yu Zhou, An-guo Zhang, Zhao-kun Jia

2089

Влияние растворителя на агрегацию тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения(II)

*А. Д. Гришина, В. И. Золотаревский, Ю. Г. Горбунова, Л. Я. Переширко,
Ю. Ю. Енакиева, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, А. В. Ванников, А. Ю. Цивадзе*

2096

Строение мономерных несольватированных и слабосольватированных $(Me_2Cu)Li$ и $(Me_2Cu)Cu$

П. М. Полецук, П. И. Демьянов, В. С. Петросян

2102

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Структурно-фазовое состояние смесей фуллеренов C_{60} — C_{70}

М. А. Еремина, Р. М. Никонова, В. И. Ладьянов, В. В. Аксенова

2113

Растворимость $C_{60}Br_n$ ($n = 6, 8, 24$) в органических растворителях

К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, В. А. Кескинов, А. К. Партман, 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. Мальшев

2130

Хемосорбция O_2 , H_2 и пара H_2O на Cr_2O_3 : молярные тепловые эффекты, скорости и механизмы хемосорбции

В. Е. Островский, Е. А. Кадышев, Б. В. Гостев, А. Л. Липидус

2137

Гидратация катионообменных мембран, сорбирующих основные аминокислоты

Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев

2145

Сорбция молибдена полимерными хелатообразующими сорбентами с функциональной *o*-гидрокси(1-азо-1')*o*-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. Подолина, Л. Г. Барсукова

2165

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электохимия 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 - x_1 - x_2 -диаграммы состояния с верхними и нижними критическими температурами расслоения жидкости в исходных бинарных системах

К. А. Халдояниди

2180

О поляризации ионных кристаллов

К. Б. Поярков, С. М. Гаврилкин, С. С. Бацанов

2185

Фазовый переход жидкость–пар при понижении давления в системе свинец–висмут

В. Н. Володин

2187

ДИСКУССИИ

Парадоксы электрохимии и их разрешение

Р. Р. Салем

2190

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

2199

Номер 12**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Оценка содержания структурных составляющих свинцово-силикатных стекол

О. Ю. Гончаров, О. М. Канунникова

2205

Термодинамические свойства DL- и L-лактидов

В. Н. Емельяненко, С. П. Веревкин, А. А. Пимерзин

2211

Термодинамические свойства гидроксосоединений и механизм ионной флотации церия, европия и иттрия

Д. Э. Чиркст, О. Л. Лобачева, И. В. Берлинский, М. И. Сулимова

2221

Термодинамика образования комплексов никеля (II) с L-тирозином в водно-этанольных растворителях

А. С. Молчанов, С. Ф. Леденков

2227

Термодинамические функции производного фуллерена (*t*-Bu)₁₂C₆₀ в области от $T \rightarrow 0$ до 420 К*А. В. Маркин, В. А. Рученин, Н. Н. Смирнова, Е. А. Горина,**С. Н. Титова, Л. В. Калакутская, Г. А. Домрачев*

2231

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗИзучение влияния условий приготовления γ -оксида алюминия

в качестве носителя катализаторов риформинга на его физико-химические свойства

В. Ю. Трегубенко, И. Е. Удрас, В. А. Дроздов, А. С. Белый

2238

Структура и характеристики наноразмерного катодного полиметаллического катализатора PtCo/C на углеродном носителе

В. А. Богдановская, М. Р. Тарасевич, Л. Н. Кузнецова, М. В. Радина

2244

Тетрасульфоталацианинат кобальта – катализатор восстановления нитрита диоксидом тиомочевины

А. С. Погорелова, С. В. Макаров, Е. С. Агеева, Р. Силаги-Думитреску

2250

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Вискозиметрическое исследование жидкокристаллической фазы алкилоксибензойных кислот

Н. С. Кучерепа, Ф. М. Самигуллин, С. Ф. Малацион, М. Н. Родникова, А. А. Сырбу

2255

Сжимаемость смеси вода–диметилсульфоксид в интервалах температур 278–323.15 К и давлений 1–1000 бар

Г. И. Егоров, Д. М. Макаров

2260

Тепловые эффекты комплексообразования малеиновой кислоты с ионами цинка(II) и никеля(II)

Т. Д. Орлова, А. В. Катровцева, С. А. Бычкова

2268

Влияние температуры и концентрации на вязкое течение растворов Et₄NBF₄ в пропиленкарбонате*В. Н. Афанасьев, Е. Ю. Тюнина, М. Д. Чекунова*

2271

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯФизико-химические свойства *цис*-, *транс*-изомеров замещенных

эпоксидциклогексанов и их молекулярные комплексы с малеиновым ангидридом

В. В. Зайцева, Т. Г. Тюрина, С. Ю. Зайцев

2276

Структурные особенности Zn–Mn-феррита, синтезированного методом распылительного пиролиза

М. И. Ивановская, А. И. Толстик, Д. А. Котиков, В. В. Паньков

2283

Малые кластеры никеля. Два низколежащих состояния Ni_3 <i>Д. И. Давлятишин, Л. В. Серебренников, А. В. Головкин</i>	2289
Донорно-акцепторное взаимодействие и внутримолекулярный перенос протона в аминополиенах <i>А. Н. Исаев, В. В. Бердюгин</i>	2297
Молекулярно-динамическое моделирование H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$ и протонированной формы N,N-диметилформамида в жидком N,N-диметилформамиде <i>И. В. Федорова, М. Г. Киселев, Л. П. Сафонова</i>	2306

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция полистирола частицами мезопористого стекла <i>Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков</i>	2313
Исследование кислотных центров поверхности Al,Zr-силикагелей методом ИК-спектроскопии <i>Л. М. Кустов, В. Ю. Боровков, О. П. Ткаченко, Л. А. Бондарь</i>	2318
Влияние электролита на мицеллообразование в водных растворах моноалкилсульфосукцинатов натрия <i>Е. Н. Колесникова, Н. А. Глухарева</i>	2322
Влияние температуры на ионообменные свойства фенолформальдегидных сорбентов <i>Л. А. Шелковникова, О. Т. Гавлина, В. А. Иванов, В. И. Горшков</i>	2325
Влияние термообработки на свойства сорбентов, полученных из осадка водоподготовки <i>Л. Ю. Новосёлова, Е. Е. Сироткина</i>	2330
Физико-химические процессы на границе раздела некоторых полупроводниковых твердых растворов с контактными сплавами <i>Т. Д. Алиева, Г. Дж. Абдинова, Н. М. Ахундова, Р. А. Исмайлова, Д. Ш. Абдинов</i>	2336

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Сорбция додецилсульфата натрия высокоосновными анионообменными смолами <i>Е. В. Бондарева, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, В. Н. Вережников, Е. В. Крохина</i>	2339
Влияние свойств экстрагентов на распределение карбоновых кислот <i>Р. Г. Макитра, Г. Г. Мидяна, Е. Я. Пальчикова, Р. Б. Шепарович</i>	2347
Разделительная способность и термодинамическая работа разделения многоступенчатого каскада <i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов, А. В. Демин</i>	2352

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Новый метод описания концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности 1,1-электролитов в водных растворах при 298.15 К <i>Е. М. Кузнецова</i>	2358
Циклическая вольтамперометрия нитронил- и иминонитроксидов, детектируемая методом электронного парамагнитного резонанса <i>М. К. Кадиров, Е. В. Третьяков, Ю. Г. Будникова, К. В. Холин, М. И. Валитов, В. Н. Вавилова, В. И. Овчаренко, Р. З. Сагдеев, О. Г. Синяшин</i>	2367

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние размера аниона на скорость звука в расслаивающихся расплавах смесей галогенидов щелочных металлов <i>В. П. Степанов, В. И. Минченко</i>	2375
Скорость ультразвука в расслаивающихся фторидно-йодидных расплавах <i>В. И. Минченко, В. П. Степанов</i>	2380

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кислотно-основные и комплексообразующие свойства α -L-аланина в смесях вода–формамид <i>В. Н. Вандышев, С. Ф. Леденков</i>	2384
Взаимодействие малых кластеров никеля с молекулами метана <i>А. В. Головкин, Д. И. Давлятишин, Л. В. Серебренников</i>	2387
Структурные параметры водного раствора RbBr в около- и сверхкритическом состоянии с близкой плотностью (~ 0.65 г/см ³) <i>М. В. Федотова</i>	2391
Расчет областей выделения твердых фаз в системах ион металла–вода–комплексообразующий агент <i>Р. А. Юсупов, С. А. Бахмеев</i>	2395
Сопоставление времен спин-решеточной релаксации и частот ЯКР ^{35}Cl трех фаз EtSiCl_3 <i>Г. К. Семин, В. М. Бурбело, Е. В. Брюхова</i>	2398

В 2009 г. был издан дополнительный тематический номер
Russian Journal of Physical Chemistry A.
Содержание номера приводится ниже

Номер 13**Chemical Thermodynamics and Thermochemistry**

The CSA Calculation of the bcc Zr–Be Phase Diagram <i>M. Zereg and S. Bourki</i>	2195
The Adiabatic Compressibility of Two-Phase Systems of Salt Mixture Melts Based on Lithium Fluoride <i>V. P. Stepanov and V. I. Minchenko</i>	2199
The Thermodynamic Properties of Natural Margarite <i>L. P. Ogorodova, M. F. Vigasina, and L. V. Mel'chakova</i>	2204
Thermodynamic Characteristics of Double Salts Crystallizing in LiCl – RbCl – H_2O Solutions at 298.15 K <i>B. Hu, P. S. Song, Y. H. Li, and F. Y. Wang</i>	2208

Chemical Kinetics and Catalysis

Ruthenium(III) Catalyzed Oxidation of Sulphanilic Acid by Diperiodatocuprate(III) in Aqueous Alkaline Medium. A Kinetic and Mechanistic Approach <i>D. S. Munavalli, R. K. Patil, S. A. Chimataadar, and S. T. Nandibewoor</i>	2210
Oxidation of L-Phenylalanine by Diperiodatoargentate(III) in Aqueous Alkaline Medium. A Mechanistic Approach <i>S. D. Lamani, T. M. Veeresh, and S. T. Nandibewoor</i>	2215

Physical Chemistry of Solutions

Acoustical Studies of Some Derivatives of 1.5-Benzodiazepines Formamide and Tetrahydrofuran Solutions at 298.15 K <i>S. Baluja, J. Movaliya, and N. Godvani</i>	2223
The Solution Heat and Conductance of Some Azomethines Nonwater Solutions at 308 K <i>S. Baluja and M. Bhatt</i>	2230
Dependence of the Rate of Formation of Nitrate Ions in Water on the Intensity and Frequency of Ultrasound Waves <i>I. M. Margulis and M. A. Margulis</i>	2233

Effect of Ethylene Glycol on Micellization and Micellar-Catalyzed Alkaline Hydrolysis Reaction of a Cationic Surfactant at 293–313 K

Sanxian Liu, Yuhua Shen, Anjian Xie, Xiufang Wang, Weiqiang Zhang, and Zhongwen Pan

2238

Structure of Matter and Quantum Chemistry

The Mean Lifetimes of H-Bonds in Water Supercritical States

V. E. Petrenko and M. L. Antipova

2243

The Spectral Characteristics of Chlorine-Containing Water Clusters in the Presence of Ozone and Oxygen

A. E. Galashev

2249

IR Spectra of N,N'-Ethylene-bis-(salicylaldiminoates) and N,N'-Ethylene-bis-(acetylacetoniminoates) of Ni(II), Cu(II), and Zn(II)

N. V. Tverdova, N. I. Giricheva, G. V. Girichev, N. P. Kuz'mina, O. V. Kotova, and A. V. Zakharov

2255

The Possibility of Constructing the Hydrogen Scale of the Atomic Masses of the Elements

I. I. Kuz'min

2266

DFT Calculations of ^{14}N , ^{17}O , and ^2H NQR Parameters: Investigation of Hydrogen Bond Interactions in Sulfapyridine Crystalline Structure*A. G. Nozad, S. Meftah, M. H. Ghasemi, and M. Aghazadeh*

2270

A Study of Local Crankshaft-Type Mobility in Vitreous Polyvinyl Chloride and Polyacrylonitrile by the Method of Conformational Probes

D. I. Kamalova, I. M. Kolyadko, and A. B. Remizov

2278

Dielectric Studies on Binary Mixtures of Systems Exhibiting Intermediate Nematic Phase

R. K. Bamezai, A. Soni, Z. Vakhovskaya, and H. Kresse

2283

Physical Chemistry of Nanoclusters and Nanomaterials

Investigation of Single Wall Carbon Nanotubes Electrical Properties and Normal Mode Analysis: Dielectric Effects

V. S. Lee, P. Nimmanpipug, F. Mollaamin, N. Kungwan, S. Thanasanvorakun, and M. Monajjemi

2288

Synthesis and Characterization of PbS Nanorods in W/O Microemulsion System

Wanghua Xu, Yuhua Shen, Anjian Xie, and Fangzhi Huang

2297

Regularities of Photostimulated Conversions in Nanometer Aluminum Layers

E. P. Surovoi and N. V. Borisova

2302

Preparation of Al_2O_3 -Supported Nano- Cu_2O Catalysts for the Oxidative Treatment of Industrial Wastewater*W. Chang, Y. Shen, A. Xie, and W. Tong*

2308

Physical Chemistry of Surface Phenomena

Study on Ion Exchange Equilibrium for Some Uni-univalent and Uni-divalent Reaction Systems Using Strongly Basic Anion Exchange Resin Duolite A-113

R. S. Lokhande, P. U. Singare, and M. H. Dole

2313

Acid-Base Properties of the Surface of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Suspension*M. A. Ryazanov and B. N. Dudkin*

2318

Adsorption, Electrophysical, and Optical Studies of the Surface of Solid Solutions and the Binary Composites of the InSb-ZnTe System

I. A. Kirovskaya and E. G. Shubnikova

2322

Calculation of Henry Constants for the Adsorption of Isomeric Phenylenediamines on Graphitized Thermal Carbon Black

A. V. Terent'ev, V. V. Varfolomeeva, and A. K. Buryak

2331

Adsorption of Cu (II), Cd (II), Pb (II), Cr (VI) by Double Oxyhydrates
on the Basis of Al Oxide and Zr, Sn, and Ti Oxides

T. V. Maltseva, E. O. Kudelko, and V. N. Belyakov

2336

Physical Chemistry of Separation Processes. Chromatography

Ion-Exchange Extraction of Gold(I) and Silver (I) from Thiosulfate Solutions

O. N. Kononova, K. A. Shatnykh, K. V. Prihod'ko, and D. M. Kashirin

2340

Comparative Study on Uni-Univalent and Uni-Bivalent Ion Exchange Reaction on Doulite A-1161

S. Lokhande and S. A. Parab

2346

Photochemistry and Magnetochemistry

Application of $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Composite to Photo-Degrade Acid Red B Dye
under Sun Light Irradiation

J. Wang, Y. Xie, Z. Zhang, J. Li, Z. Jiang, Z. Xing, R. Xu, and X. Zhang

2350

Laser Control of Potential Energy Surface Crossing in Ion-Molecule Reactions Application to $\text{Na}^+ + \text{CH}_4$

Hassan Talaat, El-Wallid S. Sedik, M. Tag El-Din Kamal

2357

Biophysical Chemistry

Effect of the Nature of Polymer Matrix on the Process of Cholesterol Photooxidation
in the Presence of Immobilized Tetraphenylporphyrins

*N. N. Glagolev, V. E. Belyaev, V. M. Rzhiznikov, A. B. Solov'eva, L. E. Golubovskaya,
Yu. I. Kiryukhin, and V. N. Luzgina*

2362

Preferential Interactions of Human Serum Albumin with Solvent Components
in Dimethylsulfoxide-H₂O Binary Solution

K. R. Grigoryan

2368

Mass Spectrometric Study of Heterogeneous Catalytic Monooxidation
of the S-Position of Thiophenes with Hydrogen Peroxide

I. T. Nagieva

2371

ОПЕЧАТКА

В № 9 за 2009 г. на стр. 1969 следует читать:

G. S. Nikolić*, M. Cakić*, Ž. Mitić**, B. Ilić***, and P. Premović***

* Faculty of Technology, Leskovac, Serbia

** Faculty of Medicine, Department of Pharmact, Niš, Serbia

*** Laboratory for Geochemistry, Cosmochemistry and Astrochemistry, University of Niš, Serbia