

Том 84, Номер 5

ISSN 0044-4537

Май 2010



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



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



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 84 № 5 2010 Май

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 5, 2010

Физико-химический взгляд на активность, стабильность  
и адсорбционные свойства ферментов

*Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева*

805

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термохимические характеристики растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   
в смесях вода–формамид– $\alpha$ -L-аланин при 298 К

*В. Н. Вандышев*

819

Банк данных термодинамической информации:  
принципы, организация и структура программного обеспечения

*К. Г. Моргунов*

824

Полиморфизм тетрагидрата тартрата калия–натрия

*Я. О. Шабловский*

832

Термохимия комплексообразования серебра (I) с никотинамидом  
в водно-этанольных растворителях

*М. А. Зевакин, С. В. Душина, В. А. Шарнин*

838

Расчет вторых производных термодинамических функций чистых веществ  
в окрестности критической точки по уравнению Ван-дер-Ваальса

*А. В. Троценко*

843

Термодинамика и кинетика супрамолекулярного комплексообразования  
бис-(ацетато)(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)циркония(IV)  
с пиридином и имидазолом

*Е. Ю. Тюляева, Т. Н. Ломова*

847

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Ni–V

*Е. Г. Кабанова, В. Н. Кузнецов, Г. П. Жмурко*

854

Properties of Room Temperature Ionic Liquid – 3-Ethyl-1-methylimidazolium Ethyl Sulfate

*Gui Jin-song*

859

Adiabatic Compressibilities of Some Synthesized Derivatives of Dihydropyrimidines  
in N,N-Dimethyl Formamide and Dimethyl Sulfoxide at 298.15 K

*R. Gajera, R. Bhalodia and S. Baluja*

865

Термодинамические свойства бутилпроизводных ферроцена

*О. В. Кроль, А. И. Дружинина, Р. М. Варущенко, П. А. Жижко,  
М. Д. Решетова, Н. Е. Борисова, Н. В. Человская*

871

Энтальпии образования пероксизамещенных силанов

*В. Н. Дибривный, Ю. П. Павловский, Ю. Я. Ван-Чин-Сян*

878

Термодинамика карбосиланового дендримера седьмой генерации  
с фенильным заместителем у исходного разветвляющего центра  
и концевыми бутильными группами

*Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, Я. С. Самосудова,  
Г. М. Игнатьева, А. М. Музафаров*

884

Термодинамика протолитических равновесий никотиновой кислоты  
в водно-этанольных растворах

*Н. Н. Куранова, С. В. Душина, В. А. Шарнин*

892

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Vinyl Acetate Formation in the Reaction of Acetylene with Acetic Acid Catalyzed by Zinc Acetate Supported on Porous Carbon Spheres

*Feng-Wen Yan, Cun-Yue Guo, Fang Yan, Feng-Bo Li, Qing-Li Qian, Guo-Qing Yuan*

896

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Фазовая диаграмма жидкокристаллической системы вода–деканол–нитрат лантана–монододециловый эфир декаэтиленгликоля

*Н. М. Селиванова, А. И. Галеева, А. Б. Конов,  
О. И. Гнездилов, К. М. Салихов, Ю. Г. Галяметдинов*

902

Термодинамические характеристики реакций образования комплексов  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  с янтарной кислотой в водных растворах

*Т. Д. Орлова, А. В. Катровцева, С. А. Бычкова*

908

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Large Scale Hartree–Fock Calculations with Conventional SCF Algorithm. Influence of Integral and Index Compression on Fock Matrix Construction

*A. V. Mitin*

912

Получение и свойства новых материалов – твердых растворов  $(GaSb)_x(ZnTe)_{1-x}$

*И. А. Кировская, Л. В. Новгородцева, С. О. Подгородный*

920

Theoretical Binding Affinities and Spectroscopy of Complexes Formed by Cyclobis(paraquat-*p*-anthracene) with Some Pharmaceutical Molecules

*Xin Ren, Zhouyang Luo, Jinpei Du, and Shi Wu*

927

Структурно-конформационные характеристики комплексов ДНК с поликатионами различного строения

*Д. Ю. Ершов, А. И. Кунпер, С. В. Валугева, О. В. Назарова,  
Ю. И. Золотова, Е. Ф. Панарин*

932

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Механизм объединения малостенных углеродных нанотрубок в пучки и расчет областей существования различных типов нанотрубок в зависимости от температуры и размера каталитических частиц

*Н. И. Алексеев, В. Д. Гончаров, Н. А. Чарыков*

936

Теоретические основы получения сверхдлинных углеродных нанотрубок

*Н. И. Алексеев, В. Д. Гончаров, Н. А. Чарыков*

944

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Коэффициенты активности компонентов фазы сорбента при необменной сорбции хлоридсодержащих электролитов низкоосновным анионообменником АН-31 в СI-форме

*О. Н. Хохлова, Т. Н. Нефедова, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев*

952

Некоторые особенности термодинамики необменной сорбции фенилаланина анионообменниками различной природы

*О. Н. Хохлова*

956

Адсорбция полярных молекул на поверхности графита, модифицированного мономолекулярным слоем мезогена

*С. Ю. Кудряшов*

960

О возможной роли туннельной рекомбинации в процессах гибели избыточных носителей тока в теллуриде кадмия

*Г. Ф. Новиков, А. А. Маринин, М. В. Гапанович, Е. В. Рабенюк*

969

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

|   |     |
|---|-----|
| Поликапиллярные колонки с пористым слоем на основе дивинилбензольного сополимера<br><i>Ю. В. Патрушев, О. А. Николаева, В. Н. Сидельников</i> | 973 |
| Равновесия и теплоты обмена ионов щелочно-земельных металлов на Na-форме морденита<br><i>Ю. И. Тарасевич, В. Е. Поляков, Д. А. Крысенко</i>   | 978 |

---

## **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

|  |     |
|--|-----|
| Анизотропия локального поля световой волны в холестерических жидких кристаллах<br><i>Е. М. Аверьянов</i> | 985 |
|--|-----|

---

## **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

|  |     |
|--|-----|
| Сорбция молибдена (VI) ионитами из растворов соляной кислоты<br><i>М. Х. Умарахунов, У. А. Садыкова, Г. А. Ходжаева</i>  | 991 |
| Влияние добавок K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , изо-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> на времена формирования устойчивого фронта пламени смесей природного газа, изобутилена с кислородом и водорода с воздухом при инициировании искровым разрядом<br><i>Н. М. Рубцов, Б. С. Сеплярский, В. И. Черныш, Г. И. Цветков</i> | 993 |
| Механизм каталитического окисления водно-липидного субстрата<br><i>В. В. Крайник, В. Н. Ушкалова</i>   | 998 |

---

---

Сдано в набор 17.11.2009 г.

Подписано к печати 09.03.2010 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 5.6 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.5

Тираж 218 экз.

Зак. 219

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099 Москва, Шубинский пер., 6



УДК 577.150.3

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ВЗГЛЯД НА АКТИВНОСТЬ, СТАБИЛЬНОСТЬ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФЕРМЕНТОВ

© 2010 г. Е. С. Чухрай, Л. Ф. Агякшева

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

E-mail: Chukhrai@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 04.06.2009 г.

Рассмотрены основные результаты работ О.М. Полторака, который внес существенный вклад в создание теории ферментативного катализа и ввел много новых терминов и понятий в физическую химию.

В конце 1950-х годов впервые опубликованы [1, 2] данные о 3D-структуре мономера миоглобина ( $M_r = 16700$ ) и тетрамера гемоглобина ( $M_r = 64500$ ), полученные методами рентгеноструктурного анализа (РСА). Этот метод стал основным в изучении структуры ферментов. Началось бурное развитие исследований по пространственному строению белков и особенно их активных центров. Стало ясно, что активный центр занимает малую часть поверхности белка и располагается внутри щели или кармана. Открылись возможности для физической химии как теоретической части химической науки для анализа механизмов ферментативного катализа. Возникла новая отрасль науки — ферментативный катализ [3].

### *“Щелевой” эффект в ферментативном катализе*

О.М. Полторака был одним из первых отечественных ученых, который рассмотрел различия в эффективности активных центров ферментов и аналогичных им молекулярных групп в гомогенном катализе в одной из первых работ по ферментативному катализу [4]. Показано, что существенную роль в снижении энергии активации в ферментативной реакции играют три эффекта: “щелевая” адсорбция субстрата ферментом, необычная координация и подбор молекулярных групп вблизи активного центра, который практически неосуществим для большинства низкомолекулярных систем, и конформационная подвижность молекулы белка. Отдельные элементы этих эффектов, играющих решающую роль в обеспечении высокой активности и селективности ферментов, можно наблюдать и в небелковых системах. В ферментах они лишь достигают своего предела. *“В этом можно видеть единство катализа как явления и исключительность ферментов как катализаторов”* [4]. При адсорбции молекулы субстрата в активном центре, прикрытом “щелью”, энергия выделяется. Адсорбция остается

самопроизвольным процессом, однако энергии выделяется меньше чем для свободного активного центра. Определенная ориентация молекул субстрата в глобуле фермента подчеркивалась неоднократно и сопоставлялась с высокой активностью ферментов. Однако не была осознана энергетическая, а не энтропийная природа эффекта активации и роль ориентации субстрата как способа продвижения по координате реакции.

### *Механизмы реакций и теория цепей перераспределения связей (ЦПС)*

В активном центре фермента можно выделить две подструктуры — адсорбционный и каталитический центр. Каталитические молекулярные группы фермента изменяют свое состояние в актах химического превращения, но регенерируются к моменту появления продуктов реакции, а адсорбционные молекулярные группы при этом остаются неизменными. Данные РСА по 3D-структуре низкомолекулярных ( $M_r = 13000–22000$ ) ферментов класса гидролаз с разрешением 2 Å получены в 1960-х годах для  $\alpha$ -химотрипсина [5], карбоксипептидазы [6], лизоцима [7] и ряда других. Для них механизмы реакций стали более ясными, чем для традиционных гомогенных и гетерогенных катализаторов. Анализ этих механизмов в работах [8, 9] позволил О.М. Полтораку создать теоретическую концепцию, которая получила название “цепей перераспределения связей” (ЦПС). Для многих ферментов гидролиза, кроме перечисленных выше, каталитическими группами оказываются остатки таких аминокислот как гистидин (His), серин (Ser), аргинин (Arg), цистеин (Cys), аспарагиновая (Asp) и глутаминовая кислоты (Glu), которые являются слишком слабыми основаниями или кислотами, чтобы осуществлять кислотно-основной катализ вне активного центра. Внутри каталитической щели (“кармана”) активного центра фермента они становятся мощными каталитиче-

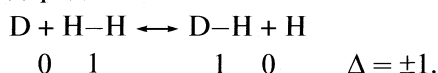
скими центрами благодаря структурной организации, дозированному доступу молекул воды и различному — гидрофобному или гидрофильному окружению групп, играющих роль доноров и акцепторов. Например, каталитическими группами лизоцима являются два остатка аспарагиновой кислоты, причем один из них протонирован благодаря гидрофобному окружению, а второй нет [7]. Взаимное расположение каталитических групп и системы преобразуемых связей имеет следующий вид:

$$\begin{array}{ccccc} & \text{H}^+ & & \text{H}^+ & \\ & \leftarrow & \text{система превращения связей} & \leftarrow & \\ \text{акцептор} & & & & \text{донор} \\ \text{протона} & & & & \text{протона} \end{array}$$

характерный для многих ферментативных реакций, рассмотренных в [8, 9].

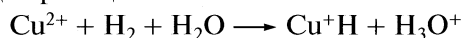
ЦПС образуют только те атомы и связи, которые претерпевают изменения в результате каталитической реакции. В состав ЦПС входят отдельные участки молекулы субстрата и каталитических групп фермента. Благодаря этому в число звеньев (связей) входят отдельные участки молекулы субстрата и каталитических групп фермента. В число звеньев ЦПС обязательно входит, по крайней мере, один “разрыв” — отсутствие химической связи, — миграция которого отвечает акту каталитического превращения субстрата на данной стадии реакции. Если отсутствию связи сопоставить кратность 0 (*первый постулат* теории ЦПС), то оказывается, что химические преобразования системы, как правило, связаны с попеременным увеличением и уменьшением кратностей связей, образующих некоторую линейную последовательность.

Простейшим примером гомолитической ЦПС может служить реакция с участием атомов и молекул водорода

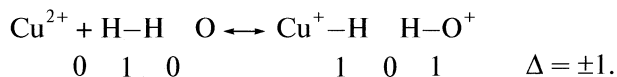


Во второй строчке здесь указаны кратности связей, а  $\Delta = \pm 1$  означает, что переход от “исходного” к “конечному” состоянию в двухзвенной ЦПС связан с попеременным увеличением и уменьшением кратностей связей на единицу. Это *второй постулат* — альтернирующее изменение кратностей связей.

Гетеролитической диссоциации водорода в присутствии солей меди отвечает трехзвенная ЦПС. Поскольку в ЦПС указываются только атомы, затронутые химическими превращениями, то ЦПС для реакции



записывают в виде:



Таким образом, ЦПС — как бы “след” химического превращения реагентов в системе. Четырех-

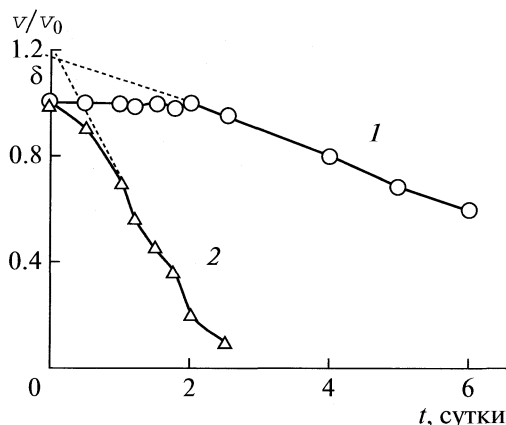
звенные ЦПС можно наблюдать для гомогенного общего основного катализа в присутствии катализатора, который участвует в отрыве протона. В ферментативных реакциях чаще всего встречаются четырехзвенные и шестизвенные ЦПС. Правило  $\Delta = \pm 1$  является одновременно и условием “проводимости” ЦПС с гетеролитическим иницирующим актом. Оно означает, что при перестройке химических связей в ЦПС не возникают свободные валентности. Следовательно, в ЦПС включаются только те двухэлектронные связи, которые изменяются в данном элементарном акте, а координационным связям сопоставляется кратность “0”.

Для ЦПС с переносом протона и электрона с участием небелковых (простетических) групп в активном центре фермента, которые содержат системы сопряженных связей (например, никотинамидное кольцо в NADH) к системе атомов с чередующейся электроотрицательностью здесь примыкают системы сопряженных связей, изменяемых при переносе электрона согласно правилу  $\Delta = \pm 0.5$ . Из возможных механизмов изменения валентного состояния наиболее вероятным является кооперативный механизм. Всего известно три типа ЦПС в ферментах: с переносом одного протона, двух протонов и протона и гидриона. Каждой стадии в кинетической схеме ферментативного катализа отвечает характерная для нее совокупность атомов, образующая ЦПС, различная для разных стадий. Поэтому вид ЦПС отражает не просто свойства фермента и субстрата, а отвечает *отдельным стадиям* каталитического превращения субстрата в активном центре фермента. ЦПС для ферментов, содержащих в активном центре простетическую группу пиридоксальфосфат, гем, флавинадениндинуклеотид (FAD) и биотин, рассмотрены в работах [10–13]. Роль ЦПС в мультиплетной теории и гетерогенном катализе проанализирована соответственно в работах [14, 15].

#### *Адсорбция ферментов и теория равновесных каталитических комплексов*

Адсорбция ферментов, приводящая к деформации белковых глобул, является удобным методом изучения роли третичной структуры белка в катализе. В работах Кошланда [16, 17] обоснована конформационная подвижность молекулы фермента под влиянием субстрата или ингибитора и сформулирована концепция соответствия и конформационной подстройки активного центра фермента к субстрату по принципу “перчатка к руке”. В обзорах О.М. Полторака [18–20] по адсорбции ферментов речь идет о принципиально ином эффекте — об изменении каталитической активности под влиянием общей деформации белковой глобулы под влиянием адсорбента или

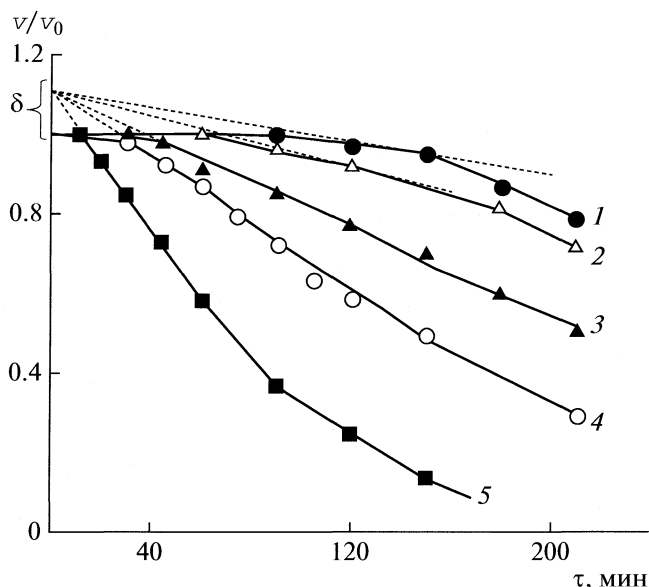




**Рис. 1.** Кинетика термоинактивации АР из *E. coli* (Sigma) при pH 8.5 в присутствии 2.5 М мочевины при 60 (1) и 70°C (2). Отрезок  $\delta$  – безразмерный индукционный период, связан с минимальным числом стадий индукционного периода  $n$  эмпирическим соотношением:  $n = (0.13 + \delta)/(0.13 - 0.05\delta)$ .

ство интермедиатов с одинаковой активностью, но в различной степени нарушенной структурой конформационного замка. Для щелочной фосфатазы из *E. coli* оно оказалось равным  $\sim 3$ . Соответствующие экспериментальные данные приведены на рис 1–3 для щелочной фосфатазы (АР) и  $\beta$ -галактозидазы (LAC) из *E. coli*, для которых структуры конформационных замков установлены по данным РСА (см. далее). Индукционные периоды получены для LAC из различных источников (рис. 2) и проанализированы подробно в работе [39]. Для приведенных здесь экспериментальных данных  $n \approx 2$ , т.е. индукционному периоду соответствует не менее двух промежуточных стадий “раскрытия” конформационного замка с возникновением одинаково активных интермедиатов согласно схеме последовательных превращений (1).

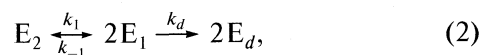
Результаты кинетического анализа, приведшие к созданию представления о конформационном замке, состоят в следующем. Во-первых, на кривых термоинактивации димерных ферментов падению активности предшествует участок постоянства активности, как это показано на схеме (1) и рис. 2. Во-вторых, существует температурный порог начала диссоциативной термоинактивации для каждого фермента, зависящий от pH и ионной силы раствора. Начальному индукционному периоду на кинетических кривых отвечают “скрытые” с точки зрения кинетики структурные изменения. Можно предположить наличие возникающих последовательно структурно различных промежуточных состояний, в каждом из которых сохранена конформация активного центра. Очевидно, что они отличаются стабильностью. Тогда латентному периоду будет соответствовать последовательность кооперативных переходов от



**Рис. 2.** Кинетические кривые термоинактивации LAC из различных источников: 1 – дрожжи *Kl. fragilis*, 30°C; 2 – бактерии *E. coli*, 42°C, 3 и 4 – печень быка, 45 (3) и 46°C (4), 5 – грибы *P. canescens*, 55°C. Отрезок  $\delta$  указан на оси ординат и связан с числом стадий  $n$  эмпирическим соотношением, указанным в подписи к рис. 1.

одного интермедиата к другому, предшествующих падению активности. Такое явление будет наблюдаться в случае неактивности мономеров, например, как это показано в [40] для щелочной фосфатазы.

Существование температурного порога термоинактивации позволяет предполагать, что межбелковые связи димера разрываются кооперативно. Участок конформационного замка размыкается подобно расстегиванию застёжки “молния”, что вполне согласуется с представлениями А. Привалова о механизме денатурации белка [41]. Структура белка разрушается не по механизму постепенного плавления по аналогии с плавлением стекла, а реализуется принцип “все или ничего”, т.е. накопленные дефекты отдельных подструктур белка обеспечивают кооперативный переход от организованной структуры к хаотичной. Этот же принцип реализуется и при “плавлении” структуры конформационного замка. В результате раскрытия конформационного замка возникает лабильный олигомер, который далее диссоциирует на составляющие его мономеры. Простейшей кинетической схемой этого процесса является диссоциация активного лабильного димера на неактивные мономеры, которые затем необратимо денатурируют





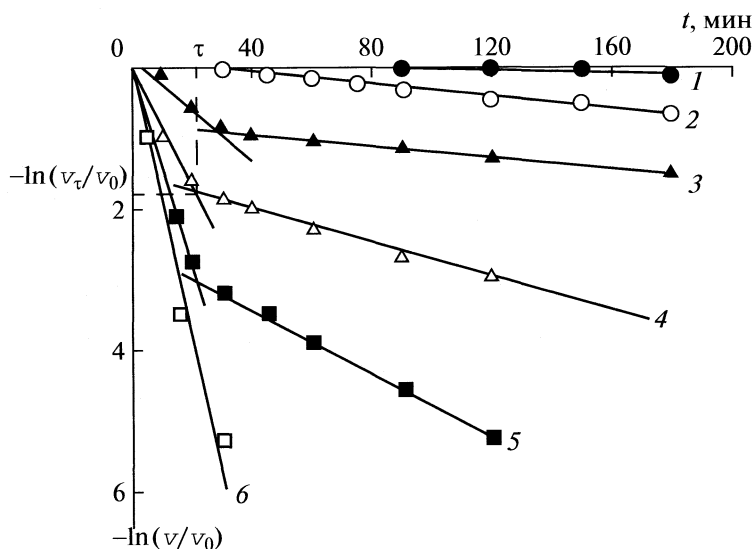


Рис. 3. Кинетика термоинактивации LAC из *E. coli* при температурах 40 (1), 42 (2), 45 (3), 48 (4), 50 (5) и 52°C (6) в полулогарифмических координатах. Положение точки “излома”  $\tau$  и  $\ln(v_\tau/v_0)$  показано для зависимости (4). Вычислены константы скорости диссоциации:  $k_1 - 6.8 \times 10^{-4}$  (3),  $14.2 \times 10^{-4}$  (4) и  $24 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  (5) и константы скорости денатурации  $k_d - 0.9 \times 10^{-4}$  (3),  $1.3 \times 10^{-4}$  (4) и  $5.2 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  (5).

где  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_d$  — константы скорости диссоциации, ассоциации и денатурации соответственно.

Подробный кинетический анализ диссоциативной термоинактивации ферментов и способы расчета кинетических постоянных предложен в работах [25–32]. На рис. 3 представлена кинетика диссоциативной термоинактивации лабильных димеров LAC из *E. coli*. При 40°C активные тетрамеры LAC полностью диссоциируют на активные димеры, которые затем теряют активность согласно (2). Как показано на рис. 3 кинетические кривые в полулогарифмических координатах имеют точку излома с координатами  $\ln(v_\tau/v_0)$  от  $\tau$ . Положение точки излома связано с константой равновесия первой стадии в (2). Равновесие  $E_2 \leftrightarrow 2E_1$  устанавливается заново при каждом изменении температуры. Поскольку при этом происходит более медленная, чем диссоциация, необратимая денатурация мономеров  $k_1 > k_d$ , то это состояние является квазиравновесным. Положение точки излома определяется пересечением асимптот к двум частям кривой, наклон асимптот позволяет определить константу скорости диссоциации ( $k_1$ ), константу скорости денатурации ( $k_d$ ) и константу равновесия диссоциации ( $K_{\text{дис}}$ ) по координатам точки излома. Для практического расчета предложено использовать следующие соотношения [24]:

$$\begin{aligned} K_{\text{дис}} &= 4[E_0](v_0 + v_\tau)^2/v_0 v_\tau, \\ k_d &= k_{\text{эфф}}(v_0 + v_\tau)/2(v_0 - v_\tau), \\ k_1 t &= 1.5 - 2v_0/v_\tau + 0.5(v_0/v_\tau)^2, \end{aligned}$$

где  $v_0$  — начальная скорость реакции,  $v$  — текущая скорость реакции,  $k_{\text{эфф}}$  — эффективная константа скорости, определяемая по наклону прямой после точки “излома”,  $[E_0]$  — начальная концентрация димерного белка. Численные значения констант скорости диссоциации и денатурации приведены в подписи к рис. 3. Видно, что при 40°C необратимая инактивация фермента (денатурация мономеров) незначительна, а при 52°C стадии диссоциации и денатурации кинетически различимы.

Наличие узкого температурного интервала, где можно наблюдать процесс диссоциации лабильных димеров и денатурации мономеров, а также стадию “плавления” конформационного замка, свидетельствует о кооперативности процессов деструкции активных форм фермента.

*Структурный анализ межбелковых контактов — конформационный замок.* Конформационный замок для димерных ферментов является межглобульным контактом между его протомерами. Он характеризуется наличием участков связывания, представляющих собой группы межатомных связей, причем число таких участков для данного белка фиксировано. Принцип кооперативности предполагает одновременное разрушение связей одного участка, т.е. много связей ведут себя как одна. Для олигомерных белков (димеров, тетрамеров и пр.) показано наличие неактивных протомеров, которые возникают в результате диссоциативной термоинактивации при  $T = \text{const}$ , что свидетельствует о взаимозависимости отдельных

Таблица 1. Влияние межбелковых контактов на активные центры олигомерных ферментов

| Фермент и источник  | КФ       | PDB коды                             | Механизмы стабилизации и влияния на ферментативную активность  |
|---|----------|--------------------------------------|--|
| Щелочная фосфатаза из <i>E. coli</i> (AP)* ∅                                | 3.1.3.1  | 1ALK, 1ALJ, 1ANJ.                    | I. Механизм перекрывания полипептидных цепей (взаимосвязь активного центра и межбелковых контактов протомеров) |
| Енолаза из пекарских дрожжей (ENL) ∅  | 4.2.1.11 | 1EBG, 1EBH, 7ENL.                    | II. Механизм стабилизации доменов (междоменных контактов в протомере при образовании олигомера)                |
| Алкогольдегидрогеназа из печени лошади (ALD) ∅                              | 1.1.1.1  | 1HLD, 2OHX.                          | III. Механизм соучастия протомеров (в образовании активного центра)  |
| β-Галактозидаза (лактаза) из <i>E. coli</i> (LAC) ⊕                         | 3.2.1.23 | 1BGL                                 | Смешанные механизмы<br>I + II  |
| Фосфофруктокиназа из <i>E. coli</i> (PFK) ⊕                                 | 2.7.1.11 | 1PFK<br>2PFK                         | I + II + III   |
| Гликогенфосфорилаза из мышц кролика (GLP)<br>⊕ – неактивная<br>∅ – активная | 2.4.1.1  | 1PYB<br>1GPB<br>2GPB<br>5GPB<br>7GPB | I + II + III ⊕<br>I + III ∅  |

Обозначения: PDB – Брукхевенский банк данных, КФ – классификация ферментов, ∅ – димер, ⊕ – тетрамер. В скобках указана общепринятая аббревиатура названия фермента.

участков конформационного замка и активных центров ферментов.

В табл. 1 приведены три возможных механизма взаимодействия полипептидных цепей белка участвующих в формировании межглобульного контакта и их возможные сочетания. На рис. 4–9 показаны схематические модели структур конформационного замка, иллюстрирующих три механизма влияния на ферментативную активность.

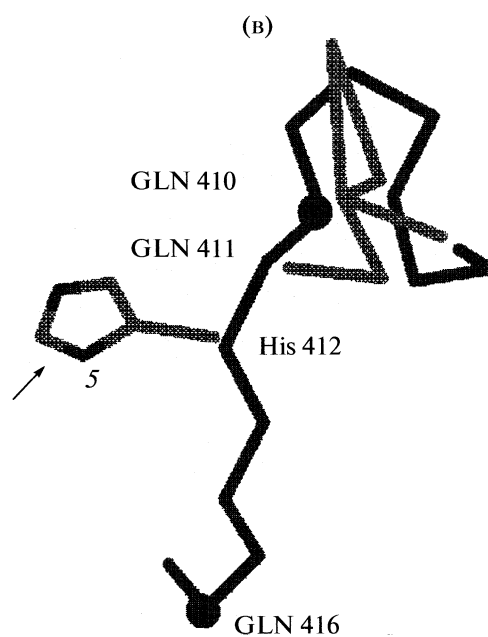
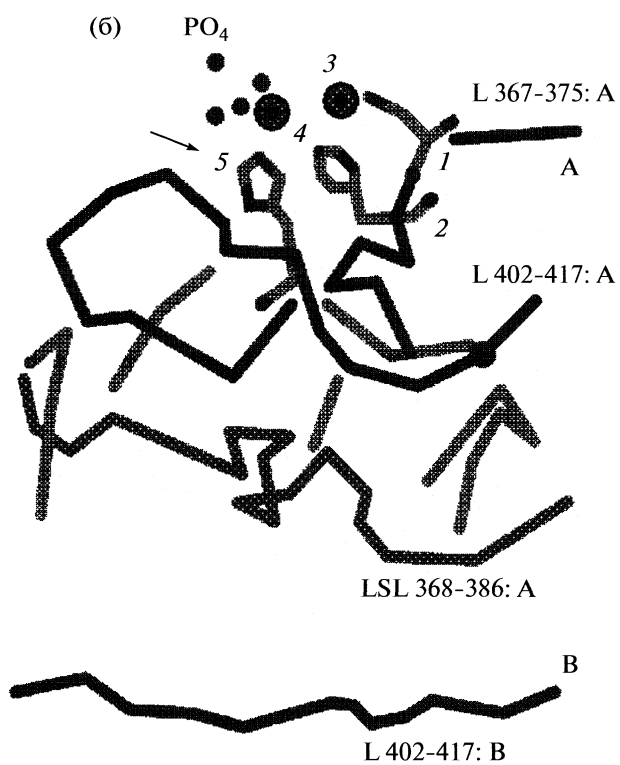
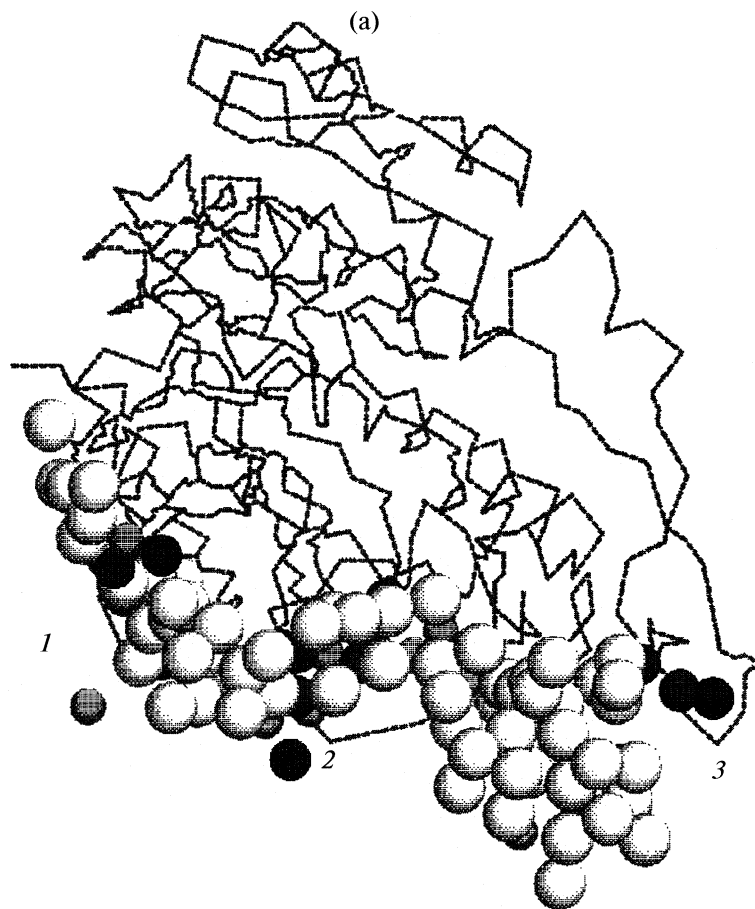
**I. Механизм перекрывания полипептидных цепей** является наиболее важным. Он реализуется, когда некоторые существенные для катализа аминокислоты одновременно присутствуют в межбелковых контактах и в активных центрах или располагаются рядом. Например, мономер щелочной фосфатазы (AP) из *E. coli* (КФ 3.1.3.1) (рис. 4а) асимметричен и имеет клиновидную форму [34, 36, 38]. В димере протомеры повернуты на 180° друг относительно друга и образуют три контакта, разделенные в пространстве, I–III, II–II и III–I, из которых два (I–III и III–I) являются идентичными и располагаются на периферии, а II–II – контакт – внутренний и связан с активными центрами димерной молекулы AP.

Межбелковый контакт включает 32 аминокислотных остатка от каждой глобулы. Они образуют ~40 водородных связей (НВ) и более 100 гидрофобных контактов (НР) между двумя атомами, формируя многоточечный контакт (табл. 2). Свойства контактов I–III, II–II и III–I представлены ниже:

| Контактный участок            | II–II | I–III |
|-------------------------------|-------|-------|
| Поверхность, Å <sup>2</sup>   | ~400  | ~420  |
| Число НВ-связей               | 15    | 12    |
| Число НР-взаимодействий       | 25    | 40    |
| Число молекул воды на контакт | 3     | 8     |

Стабильность межбелкового контакта II–II определяется в первую очередь остатками Gln 410, Gln 411, и Gln 416. Разрушение всех нековалентных взаимодействий любого из этих остатков может привести к разрушению петли вторичной структуры (L 402–417) и полной потере каталитической активности. Эта петля содержит существенный для катализа остаток His 412, координирующий каталитически активный Zn1. Петля

**Рис. 4.** Модель структуры AP из *E. coli* (КФ 3.1.3.1). Полипептидная цепь одной глобулы (а). Группы межбелкового контакта обозначены шариками: светло-серые – атомы НР-контакты между атомами взаимодействующих глобул, темно-серые и черные – электроотрицательные атомы в межбелковых НВ-связях; 1, 2 и 3 – участки для межбелковых контактов I–III, II–II и III–I соответственно. Схема взаимосвязи структуры активного центра и межглобульного контакта II–II глобул А и В (б): Asp 369 (1), His 370 (2), Zn2 (3), Zn1 (4) и His 412 (5). Полипептидная цепь 402–417 контакта II–II (в), связанная с активным центром His 412 (5). Стрелкой указано его имидазольное кольцо.





**Рис. 5.** Модель димерной структуры ENL (КФ 4.2.1.11): А и В – протомеры; D1 и D2 – домены субъединицы А. Элементы активного центра: 1 –  $Mg^{2+}$  (А); 2 – Ser 39 на петле L 34–62, принадлежащей малому домену 2 глобулы А, 3 – межглобульный контакт АВ. Глобулы А и В повернуты друг относительно друга на угол  $\sim 90^\circ$ .

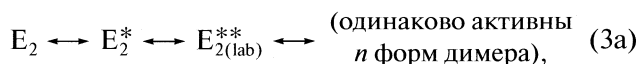
L 85–101 периферического контакта I–III соседствует с Ser 102 – каталитической группой активного центра AP. Прочность конформационного

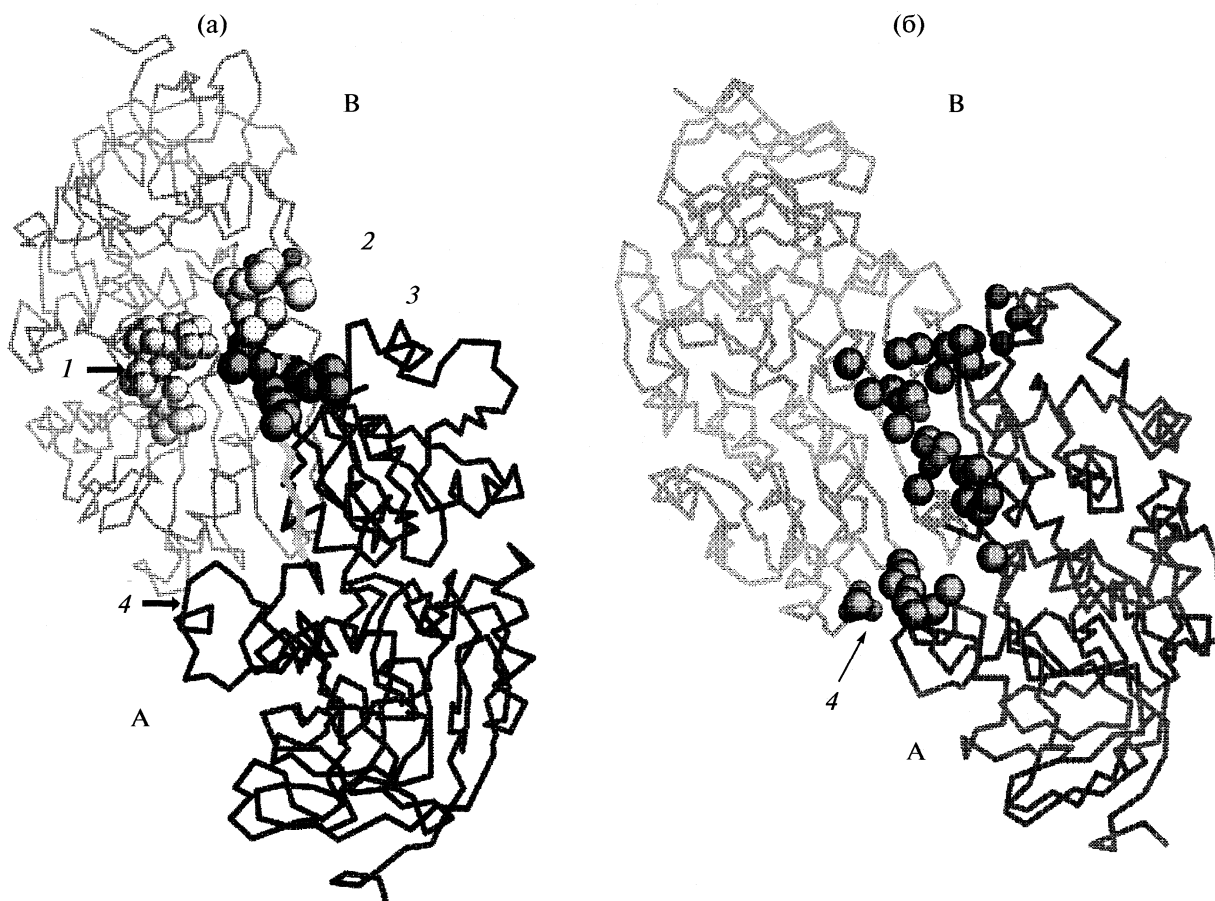
**Таблица 2.** Межсубъединичные контактные участки AP из *E. coli*

| Контактный участок | SSE контактного участка  | SSE контактного участка соседней субъединицы |
|--------------------|--------------------------|--|
| I–III и III–I      | L 1–29<br>H 29–34        | L 85–101<br>LSH 422–447                      |
| II–II              | L 402–417<br>LSL 367–386 | L 402–417<br>LSL 367–386                     |

Обозначения: SSE – элементы вторичной структуры; S – одна из полипептидных цепей, образующих  $\beta$ -структуру; H –  $\alpha$ -спираль; L – петля, свернутая произвольно, соединяющая S и H, а LSH и LSL – сочетания соответствующих структур в полипептидной цепи.

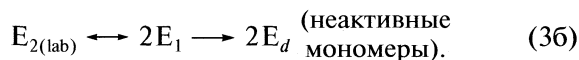
замка сопоставима с прочностью третичной структуры белка, в образовании которой главным образом присутствует тот же набор связей. Нативный димер AP в буферном растворе при нормальных условиях не диссоциирует. Данные PCA для AP [42] позволили обнаружить группы атомов полипептидной цепи, участвующих в образовании межбелкового контакта [34, 37, 38], которые на рис. 4а обозначены шариками. Здесь видно, что конформационный замок состоит из трех отдельных участков, расположенных в разных плоскостях. Можно полагать, что последовательное разрушение периферических контактов I–III и III–I приводит к возникновению активных интермедиатов AP из *E. coli* согласно схеме:





**Рис. 6.** Структура димера ADG (КФ 1.1.1.1) (а); глобулы А и В повернуты друг относительно друга на ~180°: 1 – адсорбционный центр NAD<sup>+</sup> на глобуле В, 2 и 3 – адсорбционный центр для субстрата на глобуле В и А соответственно, 4 – Arg 101 глобулы А на полипептиде L 92–129 взаимодействует с глобулой В, образуя контакты с Asn 259 и Ser 258 на полипептиде Н 249–260 и Gly 261 на полипептиде L 260–262. Модель молекулы димера ADG (б); А и В – субъединицы. Цифрой 4 обозначен Arg 101 глобулы. Шариками обозначены атомы, вовлеченные в образование конформационного замка.

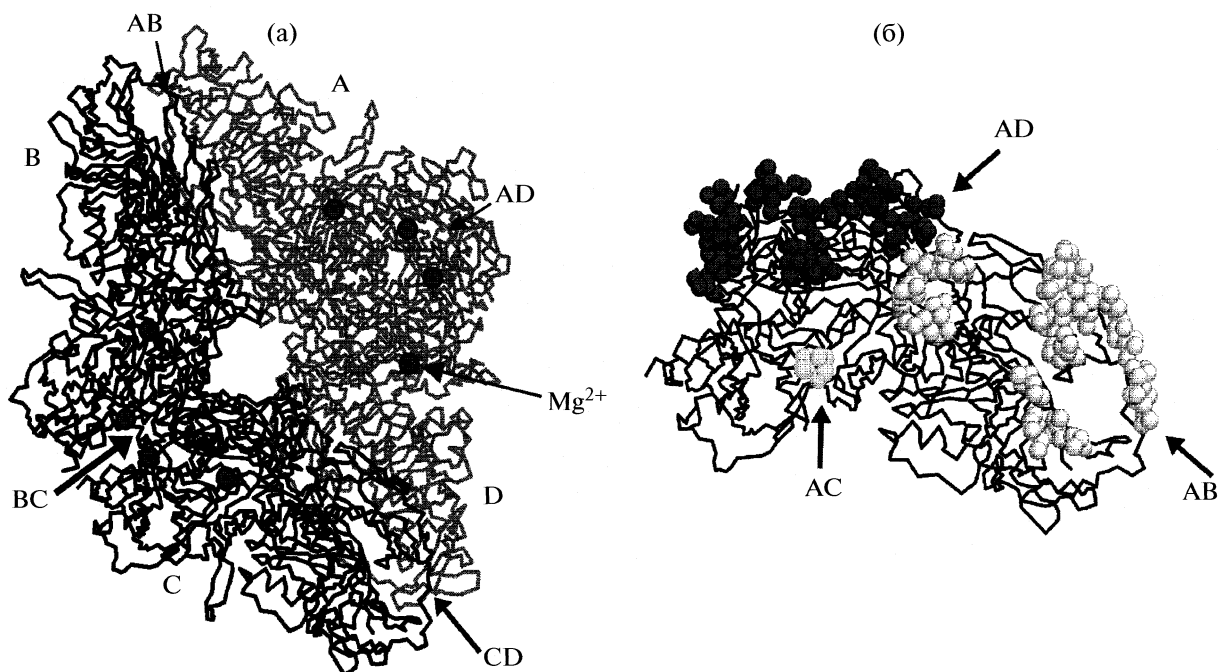
а дальнейший процесс разрушения наиболее прочного контакта II–II, связанного с активным центром, ведет к обратимому нарушению структуры последнего и возникновению лабильного димера E<sub>2(lab)</sub> и диссоциации его на неактивные мономеры с последующей денатурацией мономеров и возникновением E<sub>d</sub>



Согласно данным РСА (рис. 4, табл. 2), число активных интермедиатов при поэтапном разрушении конформационного замка AP из *E. coli*, например, при термоинактивации при 70°C, pH 8.5 и в присутствии 2.5 М мочевины [39] может быть равно трем [37].

Щелочная фосфатаза AP является неспецифическим ферментом, поскольку гидролизует широкий спектр малых моноэфиров ортофосфорной кислоты и концевые фосфатные группы ДНК. В работах [43, 44] приведена структура AP из *E. coli* на основе данных РСА с разрешением 2.8 Å. Здесь

показана структура щели активного центра – “кармана”, который фиксирует неорганический фосфат, а спиртовая или фенольная части субстрата оказываются расположенными на поверхности фермента [42]. В активном центре (рис. 4б) показаны ионы Zn1 и Zn2, расположенные на расстоянии 3.9 Å и выполняющие каталитическую функцию. Третий адсорбционный центр занят ионом Mg3, удаленным на 5 Å от Zn1 и 7 Å – от Zn2 (Mg3 на рис. 4б не показан). Лигандами Zn1 являются His 331, His 412 и Asp 327, а лигандами Zn2 – His 370, Asn 369, Ser 102 и Asp 51. Поскольку His 412 и His 370 принадлежат к полипептидным цепям L 402–417 и LSL 367–386 соответственно и, следовательно, входят в состав структур II–II участка конформационного замка (табл. 1), то разрушение его должно привести к дезорганизации лигандного окружения Zn1 и Zn2, что неминуемо приведет к негативному изменению каталитических свойств фермента. Это проиллюстрировано, например, в работах [43,



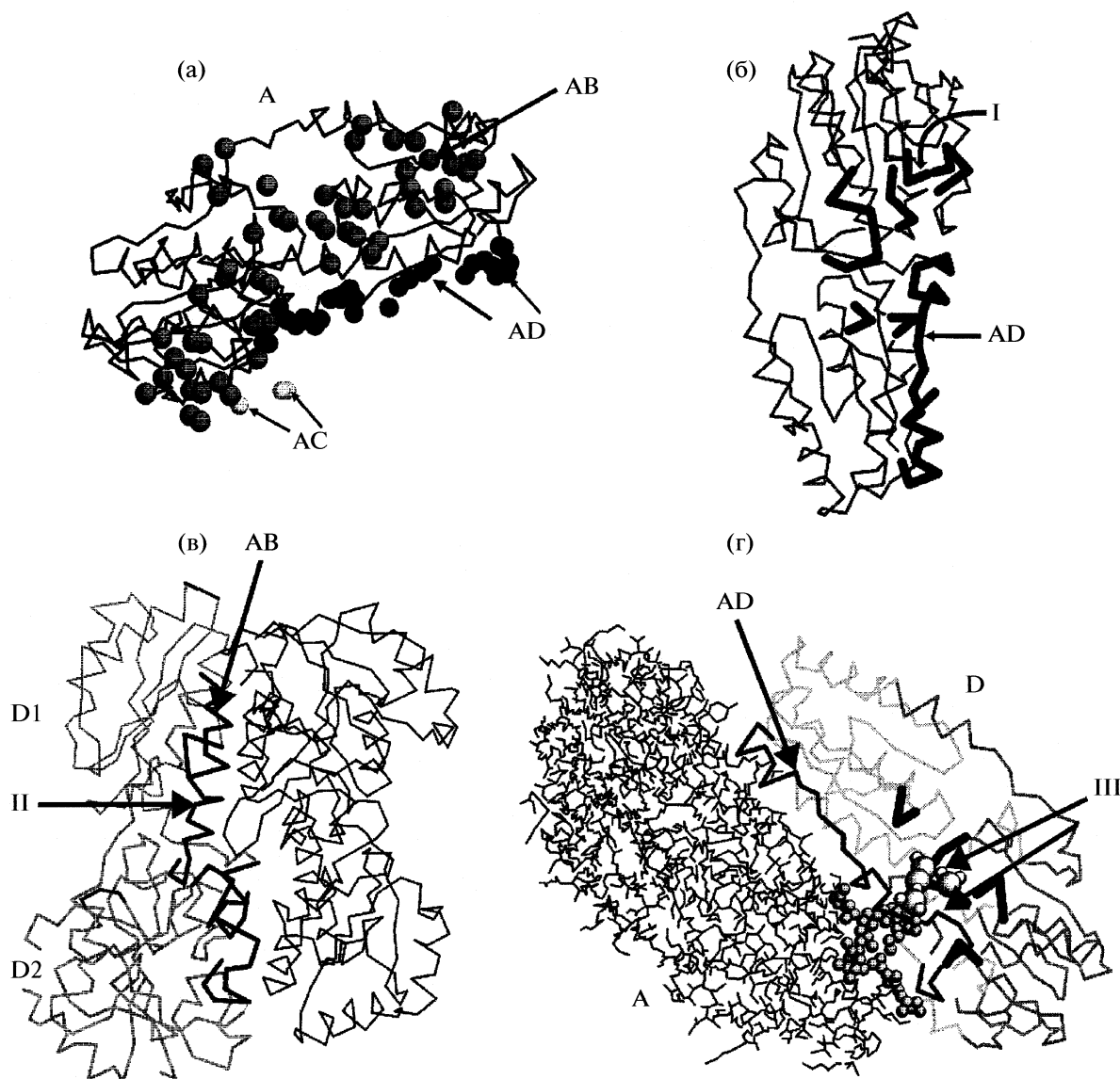
**Рис. 7.** Модель структуры гомотетрамера LAC (КФ 3.2.1.23) (а); А, В, С и D – субъединицы, АВ (CD) и AD (BC) – межглобульные контакты конформационного замка. Положение ионов магния в активном центре протомера указано стрелками. Модель структуры мономера LAC (б). Черными шариками обозначены атомы конформационного замка димера – контакт AD (8НВ и 34НР); темно-серыми шариками – контакт АВ конформационного замка тетрамера (7НВ и 18НР) и светлыми шариками – контакт АС (2НВ и 2НР) только при участии Asp 233.

44], где получены мутантные формы AP. Показано, что замещение существенного для катализа His 412 на Asn методами генной инженерии приводит к значительному ухудшению каталитических свойств AP из *E. coli*, так как в мутантном ферменте Asn оказывается “плохим” лигандом для Zn1, который в свою очередь оказывается слабо связанным со структурой активного центра, а фосфатная группа субстрата сдвигается на 1.8 Å. Это оказывается достаточным для ухудшения свойств катализатора.

**II. Механизм стабилизации доменов** – междоменных контактов в протомере при образовании олигомера. Этот механизм удобнее всего проиллюстрировать на примере енолазы из пекарских дрожжей ENL (КФ 4.2.1.11). На рис. 5 приведена модель структуры димера ENL, образованного из двух одинаковых субъединиц А и В, повернутых друг относительно друга на  $\sim 90^\circ$ . Каждая субъединица имеет два домена D1 и D2. Двухдоменная структура отдельной субъединицы ENL подвижна, нестабильна и субъединица неактивна. Серин активного центра (стрелка 2 на рис. 5) жестко фиксируется только при образовании димера ENL после закрепления конформационного замка. При этом петля L 34–62 малого домена D2, в состав которого входит Ser 39, занимает свое положение рядом с ионом магния активного центра на домене D1. Конформационный замок ENL показан серой лентой (стрелка 3). Контакт между

субъединицами включает 17 аминокислотных остатков каждой субъединицы, а структура конформационного замка фиксируется 20 водородными связями.

**III. Механизм соучастия протомеров** при образовании активного центра фермента. Этот механизм характеризуется тем, что адсорбционный участок для субстрата в активном центре образуется элементами вторичной структуры различных глобул димера. Подобный механизм хорошо известен для многих  $\text{NAD}^+$ -зависимых дегидрогеназ и к настоящему времени найден для некоторых аллостерических ферментов. На рис. 6 представлена структура димера алкогольдегидрогеназы ADG (КФ 1.1.1.1). Субъединицы А и В повернуты друг относительно друга приблизительно на  $180^\circ$ . Димер ADG образует гидрофобный “карман” активного центра, в состав которого входят аминокислотные остатки, локализованные на трех различных элементах вторичной структуры, две из которых принадлежат глобуле В и одна, Н 304–317, – глобуле А. Удаление полипептида Н 304–317 разрушает гидрофобный карман и делает невозможным связывание субстрата. Вместе с тем сайт Н 304–317 является элементом конформационного замка, участвующим в образовании межбелкового контакта (структура 3 на рис. 6а). Глобуле В принадлежит адсорбционный центр  $\text{NAD}^+$  (1) и элементы адсорбционного центра субстрата – спирта (2). Конформационный замок в димере ADG образу-



**Рис. 8.** Модель структуры мономера ПФК (КФ 2.7.1.11) (а). Черными шариками обозначены атомы, участвующие в межатомных связях конформационного замка контакта AD; темно-серыми – конформационного замка контакта AB и светлыми – контакта AC. На модели (б) субъединицы темной лентой обозначен контакт AD (10НВ и 16НР). Стрелкой указана область “механизма I” (табл. 1). На модели димера (в) темной лентой обозначен контакт AB (24НВ и 25НР). Домены D1 и D2 субъединицы А стабилизируются контактом AC по “механизму II”: 2НВ в результате взаимодействия Asp59 (А) и Arg 63 (С); AD-контакт димера обозначен темной лентой (г). Стрелками III – показан “карман активного центра”, образованного при участии структурных групп обеих субъединиц – “механизм III”.

ют три сайта: два из них аналогичны и расположены вдали от активного центра, тогда как третий сайт непосредственно вовлечен в образование активного центра Н 304–317. Периферический контакт со стороны глобулы А выглядит так: Arg 101 глобулы А (принадлежащий полипептиду L 92–129) взаимодействует с глобулой В, образуя три сильных НВ-связи с Asn 259 и Ser 258 (на полипептиде Н 249–260) и Gly 261 (на полипептиде L 260–262). Наличие двух периферических контактов, не связанных непосредственно с активным центром фермента, напоминает рассмотрен-

ную выше аналогичную структуру конформационного замка для щелочной фосфатазы AP (КФ 3.1.3.1).

**Смешанные механизмы** проиллюстрированы на примере тетрамеров: β-галактозидазы LAC (КФ 3.2.1.23), фосфофруктокиназы ПФК (КФ 2.7.1.11) и гликогенфосфорилазы GLP (КФ 2.4.1.1). Соответствующие структуры представлены на рис. 7–9. LAC из *E. coli* является одним из самых больших ферментов, изученным PCA. В ее гомотетрамере каждый протомер содержит 1023 аминокислотных остатков, сгруппированных в



**Рис. 9.** Модель димера GLP (КФ 2.4.1.1). Контакт АВ образует димер (11НВ и 43НР) и обозначен светлой лентой; I – механизм перекрытия полипептидных цепей. Конформационный замок контакта АВ и центр связывания субстрата АМР (указаны шариками) имеют одинаковые аминокислотные остатки, III – механизм соучастия глобул А и В. Структура адсорбционного центра субстрата образована элементами вторичной структуры, принадлежащими разным протомерам А и В.

пять доменных структур, свойства которых приведены в табл. 3.

Каждый протомер содержит по два иона  $Mg^{2+}$ , необходимых для образования активного центра фермента. Тетрамер LAC не образует плотно упакованного тетраэдра, а напоминает структуру типа “бублик” с плоско расположенными протоме-

**Таблица 3.** Доменная структура субъединицы LAC из *E. coli* (сегменты аминокислотной последовательности и их структура)

| Домен | Сегмент  | Структура             |
|-------|----------|-----------------------|
| 1     | 3–218    | “Сэндвич”             |
| 2     | 219–333  | “Сэндвич”             |
| 3     | 334–624  | “Бочка”*              |
| 4     | 625–730  | “Сэндвич”             |
| 5     | 731–1023 | Разрушенный “сэндвич” |

\*  $\alpha$ - и  $\beta$ -структуры, в остальных случаях –  $\beta$ -структуры.

рами и “дыркой” посередине. Если идентичные протомеры в четвертичной структуре обозначить А, В, С и D, то их контакты можно обозначить как AD, АВ и АС. Структура этих контактов приведена в табл. 4.

Как следует из данных табл. 4 наименее “полезным” в стабилизации четвертичной структуры  $\beta$ -галактозидазы оказывается контакт АС, поскольку его две водородные связи, образованные остатком Asp 233, расположены далеко от активного центра. Контакты AD (соответственно ВС) и АВ (соответственно CD) имеют одинаковое число водородных связей, но AD (BC) имеет больше гидрофобных связей. Поэтому первичная диссоциация стабильного активного тетрамера происходит в результате разрушения более слабых связей АВ и CD. Димеры AD и BC каталитически активны, поскольку в них сохраняется структурное окружение и координационная сфера каталитически активного иона  $Mg^{2+}$ .



Диссоциация контактов AD(BC) на протомеры приводит к инактивации фермента, поскольку контакт AD зависит от взаимодействия петли L 272–288 одного протомера с петлей L 418–430 – другого. В этом случае в лигандное окружение каталитически активного иона магния включен His 418, который выполняет две функции: является лигандом иона  $Mg^{2+}$  и одновременно образует водородную связь с Arg 282 в контактном сегменте AD. В координационной сфере каталитически активного иона магния присутствует и аминокислотный остаток Gln 416, который также локализован на петле L 418–430 межбелкового контакта AD. Эта петля также связывает домены 1 и 3 в протомере. Таким образом, доступные в настоящее время структурные данные находятся в удивительно согласии с предлагаемой кинетической схемой и позволяют интерпретировать более строго данные кинетического анализа при диссоциативной термоинактивации LAC.

На рис. 7 приведены тетрамерная (а) и мономерная (б) структурные модели LAC. Здесь реализуется смешанный механизм стабилизации и влияния на ферментативную активность – I + II, который включает в себя механизм перекрывания и механизм стабилизации доменов. Важный для катализа ион магния имеет в качестве лигандов Glu 416, His 418 и Glu 461. Элемент вторичной структуры L 412–425 содержит лиганд иона  $Mg^{2+}$  – His 418, который взаимодействует с соседней глобулой в тетрамере, образуя контакт AD (8НВ и 34НР) – механизм перекрывания. Диссоциация гомотетрамера на два гомодимера происходит по контакту АВ(СD). При этом не наблюдается изменения каталитической активности фермента, но разрушение контакта AD(BC) при дальнейшей диссоциации димеров нарушает структуру активного центра и ведет к инактивации. Каждая субъединица LAC состоит из пяти доменов (табл. 3), которые весьма подвижны, и целостная структура вблизи активного центра стабилизируется только при образовании конформационного замка AD(BC) в димере или AD(BC) и АВ(СD) в тетрамере. При этом в активном белке структура конформационного замка стабилизирует междоменные контакты – механизм II.

На рис. 8 представлены отдельные участки структуры фосфофруктокиназы PFK (КФ 2.7.1.11). Здесь на примере одного мономера проиллюстрированы элементы конформационного замка, удерживающие активную структуру гомотетрамера. На рис. 8а показана модель мономера, где черными шариками обозначены атомы, участвующие в межатомных связях конформационного замка контакта AD; темно-серыми – конформационного замка контакта АВ и светлыми – контакта АС. Для PFK реализуется смешанный механизм стабилизации и влияния на ферментативную активность – I + II + III, который вклю-

чает в себя все три канонических механизма. На модели субъединицы (рис. 8б) темной лентой обозначен контакт AD (10НВ и 16НР). Стрелкой I указана область механизма перекрывания структур активного центра и межбелкового контакта – конформационного замка AD. На модели рис. 8в темной лентой обозначен контакт АВ (24НВ и 25НР). D1 и D2 домены субъединицы А стабилизируются контактом АС – (две водородных связи Asp59 протомера А и Arg 63 протомера С) – механизм “стабилизации доменов” II. На рис. 8г контакт димера AD обозначен темной лентой. Стрелками III – показан “карман” активного центра, образованного при участии структурных групп обеих субъединиц – механизм соучастия.

На рис. 9 представлена модель димерной структуры гликогенфосфоорилазы из мышц кролика GLP (КФ 2.4.1.1). Контакт АВ образует димер (11НВ и 43). Здесь также реализуется смешанный механизм стабилизации и влияния на ферментативную активность – I + III, который включает в себя два канонических механизма: механизм перекрывания полипептидных цепей контакта АВ и центра связывания субстрата аденозинмонофосфорной кислоты (АМР) и механизм соучастия протомеров. Стрелкой III указана структура адсорбционного центра субстрата, образованная элементами вторичной структуры, принадлежащими протомерам А и В. Тетрамер GLP образован тремя контактами АВ (11НВ и 43НР), AD (5НВ и 9НР) и АС (1НВ и 1НР). В тетрамере обнаружены все три механизма влияния на стабильность и ферментативную активность I + II + III.

Все выше изложенное показывает, что использованная в кинетическом анализе физическая картина диссоциативной инактивации олигомерных ферментов находится в согласии с данными об их пространственном строении и может служить теоретической основой при обсуждении стабильности олигомерных ферментов.

**Таблица 4.** Межбелковые контакты в гомотетрамере LAC ( $n_1$  и  $n_2$  – число водородных и гидрофобных связей)

| Контакт | $n_1$ | $n_2$ | Эффект   |
|---------|-------|-------|--|
| AD      | 14    | 51    | Координирует один из ионов $Mg^{2+}$ , не влияет на другой $Mg^{2+}$ и связывает домены 1, 2 и 3 |
| AB      | 14    | 27    | Не взаимодействует с лигандным окружением $Mg^{2+}$ , но связывает домены 3 и 5.                 |
| AC      | 2     | 2     | Не взаимодействует с лигандным окружением $Mg^{2+}$ и не оказывает влияния на доменную структуру |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kendrew J.C.* // *Sci. Am.* 1961. V. 205. P. 96.
2. *Perutz M.F.* // *Ibid.* 1978. V. 239. P. 125.
3. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Физико-химические основы ферментативного катализа. М.: Высш. школа, 1970.
4. *Полторак О.М.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1968. Т. 9. № 6. С. 15.
5. *Blow D.M., Birkhoff J.J., Hartley B.S.* // *Nature.* 1969. V. 221. P. 337.
6. *Lipscomb W.N.* // *Accounts of Chem. Res.* 1970. V. 3. P. 81.
7. *Филлипс Д.* // Молекулы и клетки. М.: Мир, 1968. С. 31.
8. *Полторак О.М.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1971. Т. 12. № 6. С. 635.
9. *Полторак О.М.* // *Журн. физ. химии.* 1972. Т. 46. С. 1361.
10. *Полторак О.М.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1971. Т. 12. № 3. С. 261.
11. *Полторак О.М.* // Там же. 1971. Т. 12. № 6. С. 656.
12. *Полторак О.М.* // Там же. 1972. Т. 13. № 1. С. 15.
13. *Полторак О.М.* // Там же. 1972. Т. 13. № 2. С. 143.
14. *Полторак О.М.* // Там же. 1972. Т. 13. № 5. С. 507.
15. *Полторак О.М.* // Там же. 1975. Т. 16. № 4. С. 387.
16. *Koshland D.* // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 1958. V. 44. P. 98.
17. *Koshland D.* // *Advansed in Enzymol.* 1960. V. 22. P. 45.
18. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1967. Т. 8. № 5. С. 41.
19. *Полторак О.М.* // *Журн. физ. химии.* 1967. Т. 41. С. 2541.
20. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1970. Т. 11. № 3. С. 133.
21. *Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С.* // Там же. 1975. Т. 16. № 6. С. 659.
22. *Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С.* // Там же. 1977. Т. 18. № 2. С. 125.
23. *Полторак О.М., Пряхин А.Н.* // Там же. 1977. Т. 18. № 3. С. 251.
24. *Чухрай Е.С., Веселова М.Н., Полторак О.М., Пряхин А.Н.* // Там же. 1976. Т. 17. № 3. С. 276.
25. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // *Итоги науки и техники. Биотехнология. ВИНТИ.* 1986. Т. 5. С. 50.
26. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1979. Т. 20. № 3. С. 195.
27. *Чухрай Е.С., Полторак О.М., Никулина В.С.* // *Био-орган. химия.* 1979. Т. 5. № 12. С. 1854. 27.
28. *Полторак О.М., Чухрай Е.С., Пряхин А.Н.* // *Журн. физ. химии.* 1985. Т. 59. С. 1585.
29. *Trevarn M., Poltorak O.M., Chukhrai E.S.* // *Molecular Biology and Biotechnology. L.: Roy. Soc. Chem.* 1993. P. 267.
30. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. С. 330.
31. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Там же. 1996. Т. 70. С. 2278.
32. *Атякшева Л.Ф., Чухрай Е.С., Полторак О.М.* // Там же. 1997. Т. 71. С. 926.
33. *Полторак О.М., Торшин И.Ю., Чухрай Е.С.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1996. Т. 37. № 5. С. 431.
34. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // *Биохимия.* 1998. Т. 63. № 3. С. 360.
35. *Poltorak O.M., Chukhrai E.S., Torshin I.Yu.* // *Rus. J. Phys. Chem.* 2000. V. 74. Suppl. 3. P. S400.
36. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. С. 1836.
37. *Poltorak O.M., Chukhrai E.S., Atyakhsheva L.F. et al.* // *J. Mol. Catal.* 1999. V. 7. P. 165.
38. *Poltorak O.M., Chukhrai E.S., Kozlenkov A.A. et al.* // *Ibid.* 1999. V. 7. P. 157.
39. *Атякшева Л.Ф., Пилипенко О.С., Чухрай Е.С., Полторак О.М.* // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. С. 984.
40. *McCracken S., Meigher E.* // *Meth. in Enzymology.* 1987. V. 135. P. 492.
41. *Privalov A., Griko E., Freige P.* // *J. Mol. Biol.* 1995. V. 252. P. 290.
42. *Kim E.E., Wyskoff Y.W.* // *Ibid.* 1991. V. 218. P. 449.
43. *Sowadski J.M., Handschumacher M.D., Murthy H.M. et al.* // *Ibid.* 1985. V. 186 (2). P. 417.
44. *Ma L., Tibbits T.T., Kantrowitz E.R.* // *Protein Science: a Publishing of Protein Society.* 1995. V. 4 (8). P. 1498.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.33:544.3:547-32-304.2

### ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ В СМЕСЯХ ВОДА–ФОРМАМИД– $\alpha$ -L-АЛАНИН ПРИ 298 К

© 2010 г. В. Н. Вандышев

Российской академии наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vandychev@isuct.ru

Поступила в редакцию 07.05.2008 г.

Калориметрическим методом измерены энтальпии смешения водных растворов нитрата меди(II) с водными растворами формамида и  $\alpha$ -L-аланина во всей области составов по амиду. Из полученных данных рассчитаны стандартные энтальпии переноса электролита из воды в тройные смеси. Обсуждены вид и характер изотерм переноса электролита на основе изученных ранее в бинарном растворителе энтальпий переноса индивидуальных ионов, а также вкладов в эти величины, характеризующих структурные изменения в растворе, универсальные и химические взаимодействия иона с растворителем.

Настоящая работа выполнена в рамках программы исследований термодинамических свойств и реакционной способности солей *d*-элементов в многокомпонентных водно-органических растворителях и посвящена изучению процессов сольватации и комплексообразованию солей меди(II) и никеля(II) с аминокислотами в ассоциированных смешанных растворителях.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На калориметре переменной температуры с изотермическом оболочкой [1], точностью термостатирования 0.005 К, впервые измерены тепловые эффекты смешения навесок водных растворов соли  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в смешанном растворителе вода–формамид(ФА)– $\alpha$ -L-аланин (Ala). Ввиду высокой гигроскопичности  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  для калориметрических измерений использовали его водный раствор ( $m = 1.178$  моль/кг растворителя), который предварительно стандартизировали по  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Измерения проводили во всей области составов смесей по ФА при фиксированных концентрациях  $\alpha$ -аланина в растворе ( $m_{\text{Ala}} = 0.023, 0.050$  моль/кг растворителя). Описание методики термохимического эксперимента приведено в работе [2]. Отметим, что приборная погрешность калориметрических измерений не превышала 1.0% от измеряемой величины.

Измерение тепловых эффектов смешения проводили сравнительным методом при помощи калибровки электрическим током. При этом изменение температуры в калориметрической ячейке измеряли с помощью термистора системы Карманова и регистрировали на пишущем потенциометре КСП-4. Предварительно оцененная термометрическая чувствительность установки составила

$2.5 \times 10^{-5}$  К на мм шкалы самописца. Предварительную калибровку нагревателя калориметра проводили, согласно рекомендациям IUPAC [3], по тепловым эффектам растворения KCl и 1-пропанола в воде; получено  $R_{\text{н}} = 29.04 + 0.02$  Ом. Надежность работы калориметра перед каждой серией опытов проверяли тестированием его по энтальпии растворения 1-пропанола в воде ( $-10.22 \pm 0.05$  кДж/моль). Отклонение составило  $\pm 0.6$  % от рекомендованной в работе [3] величины.

Из экспериментально полученных нами калориметрических данных (табл. 1) по методике, предложенной авторами [4], рассчитали стандартные энтальпии переноса исследуемой соли  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  из воды в ее смеси с ФА и аланином во всей области концентраций по ФА для двух концентраций аминокислоты. Для понимания процедуры расчета часть данных сведена и представлена в табл. 2. В соответствии с этой методикой, из экспериментально полученных энтальпий смешения водных растворов с растворителем  $\Delta_{\text{mix}}H^m = qM/\dot{g}$  ( $q$  – единичный тепловой эффект,  $\dot{g}$  – навеска вещества,  $M$  – молекулярная масса) вычитали величину энтальпии растворения воды, вносимой с навеской раствора соли  $-\Delta_{\text{sol}}H_1$  и получали энтальпию переноса 1 моля соли из водного раствора концентрации ( $m_0$ ) в раствор в смешанном растворителе моляльности ( $m$ ) по уравнению

$$\Delta_{\text{tr}}H_{m_0}^m = \Delta_{\text{mix}}H^m - \Delta_{\text{sol}}H_1. \quad (1)$$

Значения  $\Delta_{\text{sol}}H_1$  определяли из собственных данных по энтальпиям растворения воды в тройных смесях [5]. При нахождении  $\Delta_{\text{tr}}H_{m_0}^m$  для каждого состава смешанного растворителя проводили 3–4 опыта по определению  $\Delta_{\text{mix}}H^m$  при разных

**Таблица 1.** Единичные тепловые эффекты смешения ( $q$ , Дж) навесок растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ( $\dot{g}_{\text{p-p}}$ ) и навесок воды ( $\dot{g}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) со смесями вода–ФА–аланин при 298 К

| $x$   | $\dot{g}_{\text{p-p}}$ , Г | $-q$ | $x$   | $\dot{g}_{\text{p-p}}$ , Г | $-q$ | $\dot{g}_{\text{H}_2\text{O}}$ , Г | $q$  |
|-------|----------------------------|------|-------|----------------------------|------|------------------------------------|------|
|       | $m_{\text{Ala}} = 0.023$   |      |       | $m_{\text{Ala}} = 0.050$   |      |                                    |      |
| 0.000 | 0.14561                    | 1.24 | 0.000 | 0.18083                    | 1.02 | 0.05543                            | 0.0  |
|       | 0.17845                    | 1.52 |       | 0.20821                    | 1.17 | 0.06574                            | 0.0  |
|       | 0.19564                    | 1.67 |       | 0.33357                    | 1.82 | 0.16543                            | 0.0  |
| 0.098 | 0.31782                    | 7.4  | 0.140 | 0.18985                    | 3.4  | 0.06721                            | 0.90 |
|       | 0.57328                    | 12.8 |       | 0.40821                    | 6.8  | 0.14650                            | 2.0  |
|       | 0.83516                    | 18.4 |       | 0.53351                    | 8.6  | 0.22115                            | 2.9  |
| 0.171 | 0.41163                    | 13.3 | 0.301 | 0.30189                    | 10.7 | 0.13562                            | 3.4  |
|       | 0.62104                    | 25.6 |       | 0.60313                    | 21.2 | 0.22615                            | 5.6  |
|       | 0.91086                    | 37.1 |       | 0.86441                    | 30.0 | 0.31224                            | 7.9  |
| 0.401 | 0.36514                    | 18.7 | 0.492 | 0.29334                    | 20.9 | 0.13508                            | 3.5  |
|       | 0.70342                    | 35.5 |       | 0.55928                    | 39.5 | 0.20051                            | 5.2  |
|       | 0.95660                    | 45.7 |       | 0.75402                    | 51.9 | 0.27015                            | 7.0  |
| 0.540 | 0.47033                    | 27.9 | 0.707 | 0.24201                    | 23.3 | 0.09708                            | 2.6  |
|       | 0.68754                    | 40.4 |       | 0.47927                    | 46.7 | 0.17235                            | 4.6  |
|       | 0.97150                    | 56.6 |       | 0.69922                    | 66.1 | 0.25160                            | 6.7  |
| 0.960 | 0.15190                    | 5.9  | 0.906 | 0.18264                    | 25.2 | 0.06531                            | 2.4  |
|       | 0.86381                    | 33.1 |       | 0.34159                    | 30.5 | 0.13275                            | 4.9  |
|       | 1.49031                    | 56.4 |       | 0.53724                    | 48.2 | 0.20333                            | 7.5  |

Обозначения:  $q = I^2 R_{\text{н}} \tau L_0 / L_{\text{к}}$ ,  $I$  – ток калибровки калориметра, А;  $R_{\text{н}}$  – калиброванное сопротивление нагревателя, Ом;  $\tau$  – время калибровки, с;  $L_0 / L_{\text{к}}$  – отношение длины пробега самописца в опыте и при калибровке.

концентрациях соли. Полученные величины линейно экстраполировали от  $m^{0.5}$  на нулевую концентрацию растворенного электролита по уравнению

$$\Delta_{\text{тр}} H_{m_0}^m = \Delta_{\text{тр}} H_m^{\circ} + b m^{0.5}. \quad (2)$$

Таким образом получали величины энтальпий переноса 1 моля соли из водного раствора концентрации ( $m_0$ ) в бесконечно разбавленный раствор в смешанном растворителе (табл. 2). Вычитая из этих величин энтальпию разбавления водой водного раствора соли от начальной концентрации ( $m_0$ ) до бесконечного разбавления  $-\Delta_{\text{дл}} H_{m_0}^{\circ}$ , получали значения стандартных энтальпий переноса безводного электролита

$$\Delta_{\text{тр}} H^{\circ} = \Delta_{\text{тр}} H_m^{\circ} - \Delta_{\text{дл}} H_{m_0}^{\circ}. \quad (3)$$

Учитывая, что в воде и водном растворе аланина ( $m_{\text{Ala}} = 0.050$ ) энтальпии разбавления нитрата меди составили соответственно  $-3.95 + 0.02$  [5] и  $-1.65 + 0.01$  кДж/моль (табл. 1), мы рассчитали стандартные энтальпии переноса соли (табл. 2).

В работе использовали формамид квалификации “ч”, который предварительно очищали согласно методике [6]. Остаточное содержание во-

ды по Фишеру составило 0.05 мас. %. В работе использовали кристаллический  $\alpha$ -L-аланин марки “ч”, фирмы “Reanal” (Венгрия), дважды перекристаллизованный из смеси этанол–вода и высушенный в вакууме ( $p < 10$  Па) при  $T = 318$  К. Для приготовления растворов использовали бидистиллят с удельной электропроводностью  $5 \times 10^{-5}$  Ом $^{-1}$  см $^{-1}$ . Все взвешивания проводили на аналитических весах с точностью  $1-10^{-5}$  г.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке, наряду с ранее полученными данными для  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  [5, 7], представлены значения энтальпий переноса  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  при соответствующих концентрациях ФА и аланина. Видно, что добавки  $\alpha$ -аланина к смесям вода–ФА существенно ослабляют сольватацию (значения менее экзотермичные) исследуемого электролита (по сравнению с бинарной смесью [2]) во всей области составов смешанного растворителя. При этом добавки ФА к раствору  $\alpha$ -аланин–вода, по аналогии с бинарной смесью вода–ФА, усиливают сольватацию обоих электролитов с увеличением содержания ФА, а затем, в области средних составов, с

**Таблица 2.** Экспериментальные данные по энтальпиям смешения ( $\Delta_{\text{mix}}H^m$ ), водных растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и рассчитанные стандартные энтальпии переноса ( $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ ) электролита из воды в смеси вода–ФА–аланин ( $m_{\text{Ala}} = 0.050$ ) при 298 К (кДж/моль)

| $x$   | $m$     | $m^{0.5}$ | $-\Delta_{\text{mix}}H^m$ | $\Delta_{\text{sol}}H_1$ | $-\Delta_{\text{tr}}H_{m_0}^m$ | $-\Delta_{\text{tr}}H_m^\circ$ | $-\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ |
|-------|---------|-----------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 0.140 | 0.01125 | 0.10607   | 5.17                      | $0.240 \pm 0.005$        | 5.41                           | $5.80 \pm 0.01$                | $0.20 \pm 0.03$              |
|       | 0.02410 | 0.15524   | 4.87                      |                          | 5.11                           |                                |                              |
|       | 0.03167 | 0.17796   | 4.70                      |                          | 4.94                           |                                |                              |
| 0.301 | 0.01879 | 0.13708   | 10.40                     | $0.450 \pm 0.002$        | 10.85                          | $11.70 \pm 0.02$               | $6.10 \pm 0.03$              |
|       | 0.03480 | 0.18655   | 10.25                     |                          | 10.70                          |                                |                              |
|       | 0.04955 | 0.22259   | 10.15                     |                          | 10.60                          |                                |                              |
| 0.492 | 0.01622 | 0.12735   | 20.84                     | $0.470 \pm 0.003$        | 21.41                          | $22.34 \pm 0.05$               | $16.75 \pm 0.06$             |
|       | 0.03095 | 0.17592   | 20.61                     |                          | 21.08                          |                                |                              |
|       | 0.04170 | 0.20421   | 20.11                     |                          | 21.58                          |                                |                              |
| 0.707 | 0.01371 | 0.11711   | 28.66                     | $0.483 \pm 0.005$        | 29.28                          | $31.11 \pm 0.08$               | $25.51 \pm 0.09$             |
|       | 0.02715 | 0.16477   | 28.50                     |                          | 28.98                          |                                |                              |
|       | 0.03910 | 0.19773   | 27.99                     |                          | 28.47                          |                                |                              |
| 0.906 | 0.01025 | 0.10124   | 25.83                     | $0.661 \pm 0.008$        | 26.49                          | $24.75 \pm 0.02$               | $19.15 \pm 0.03$             |
|       | 0.01917 | 0.13846   | 26.06                     |                          | 26.72                          |                                |                              |
|       | 0.03015 | 0.17363   | 26.23                     |                          | 26.89                          |                                |                              |

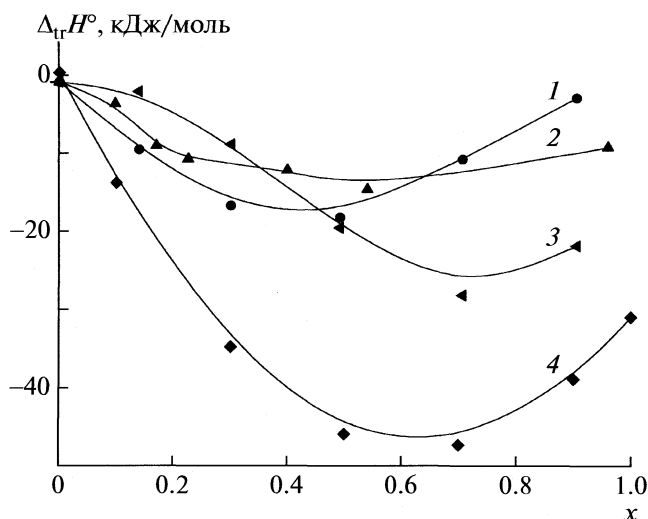
Примечание. “Стандартная” энтальпия растворения воды в данном растворителе  $\Delta_{\text{sol}}H$ , определялась, как среднее из трех измерений в отдельных опытах. Суммарная среднеквадратичная погрешность рассчитывалась как корень квадратный из суммы квадратов погрешностей входящих в нее величин.

ростом концентрации ФА сольватация обоих электролитов (рост экзотермичности переноса) ослабевает.

Аналогично бинарному растворителю вода–ФА для этой области составов значения энтальпий переноса для соли меди менее экзотермичны, чем для соли никеля. И наоборот, в области, богатой ФА, в присутствии аминокислоты значения энтальпий переноса  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  более экзотермичны по сравнению с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , что не согласуется с данными работы [2], в которой для смесей вода–ФА без аланина получены более экзотермичные энтальпийные характеристики переноса для  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  во всей области составов по ФА. Схожий вид зависимостей энтальпий переноса для нитратов меди и никеля от состава растворителя имел место в смесях воды с карбамидом и ацетамидом [8, 9], где характер изотерм переноса электролита был обусловлен природой катиона и химической составляющей энтальпии переноса стехиометрической смеси ионов.

Учитывая выводы, сделанные в работах [2, 8, 9] при изучении энтальпийных характеристик переноса индивидуальных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в бинарных водно-амидных растворителях, можно заключить следующее. Ослабление сольватации электролитов в тройной системе вода–ФА– $\alpha$ -аланин может быть следствием усиления ее структурированности, что может вести к росту эндов-

клада в универсальную составляющую энтальпии переноса для обеих стехиометрических смесей ионов. Причиной усиления структурированности тройной смеси по сравнению с двойной может быть наличие гидрофобного радикала в молекуле аминокислоты, что, по аналогии с добавками метанола к воде [10], может вести к упрочнению



Зависимости энтальпий переноса нитратов никеля (1) и меди (2–4) из воды в ее смеси с ФА и аланином от мольной доли ФА;  $m_{\text{Ala}} = 0$  (4), 0.023 (2) и 0.050 (1, 3).

структуры смешанного растворителя. В то же время формирование комплексов ФА с  $\alpha$ -аланином, о чем свидетельствуют литературные данные [11], описывающие взаимодействия  $\text{NH}_2^-$ -группы аминокислоты с формильным кислородом (C—O—N) молекулы амида, вероятно, ведет к снижению предразрушающего влияния добавок ФА на структуру воды [2]. Последнее является одной из причин роста экзотермичности переноса электролитов в бинарный растворитель с ростом содержания ФА.

Таким образом, формирование амидных комплексов с аланином, а также гидрофобная гидратация последнего в тройном растворителе ведет к более сильному энергозатратам на реорганизацию структуры растворителя при взаимодействии его с более электроноакцепторным ионом  $\text{Ni}^{2+}$ , по сравнению с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  [9]. Отчасти, этим можно объяснить более эндотермичные значения энтальпий переноса для  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в области оставов, богатых ФА. Подобные объяснения приведены в работах [8, 9], где автор рассматривает энергетику сольватации нитратов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в смесях воды с карбамидом и ацетамидом из термодимических и спектральных данных.

Образование амидных комплексов с аланином, очевидно, ведет к уменьшению количества гидрофильных центров у компонентов в тройном растворителе, а это в свою очередь может привести к уменьшению вклада химической составляющей в энтальпию переноса  $d$ -катиона, которая, по данным работ [8, 12], превалирует над остальными составляющими. В связи с этим в работе [13] нами сделан вывод, что в смесях вода—ФА специфика комплексообразования  $\text{Cu}^{2+}$  определяется изменением реакционной способности электроно-донорных центров молекулы аланина (карбоксилатной и аминогруппы) под влиянием неводного компонента. В целом уменьшение вклада химических реакций в процесс сольватации катиона стехиометрической смеси ионов в водно-амидном растворителе в присутствии аминокислоты может быть одной из причин более эндотермичных значений энтальпий переноса обоих электролитов в тройном растворителе по сравнению с бинарным.

Учитывая, что химическая составляющая в энтальпию переноса катиона в бинарном растворителе доминирует над другими вкладами [2], можно предположить, что соль никеля по сравнению с солью меди сильнее (экзотермичность уменьшается) и раньше (при меньшем содержании ФА) реагирует на снижение количества электрофильных центров в тройной смеси, что является еще одной причиной более экзотермичных значений энтальпий переноса  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  по сравнению с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  при  $x \geq 0.50$  мол. доли. Более достовер-

ная картина о механизме и состоянии компонентов раствора в процессе сольватации и комплексообразования в исследуемой системе может быть представлена в сочетании с другими термодинамическими данными.

Отметим, что для растворов исследуемого электролита в смесях воды с карбамидом и ацетамидом спектральные данные [14] подтвердили выводы из термодимических исследований о большей сольватирующей способности водно-амидных растворителей по отношению к  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в сравнении с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . В работе [13] мы на основе данных по константам кислотно-основной диссоциации  $\alpha$ -аланина в водно-формаидном растворителе и констант комплексообразования  $\text{Cu}^{2+}$  с  $\alpha$ -аланином пришли к выводу, что ослабление экзотермичности растворения исследуемого электролита в тройном смешанном растворителе наряду с другими, может быть обусловлено вкладом эндоэффекта диссоциации аланина в процесс комплексообразования.

Как и в бинарном, в тройном растворителе имеет место минимум экзотермичности на изотермах переноса (см. рисунок). Инверсия изотерм переноса электролитов при  $x = 0.50$  свидетельствует о сложном механизме взаимодействия и изменениях в соотношении формирующихся комплексов с  $\alpha$ -аланином. Вероятно, это же является причиной образования более размытого экзотермического минимума на изотермах переноса  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в области  $x$  от 0.10 до 0.70 для тройного растворителя. Очевидно, что имеет место конкуренция между аланином и ФА за положение в координационной сфере  $\text{Cu}^{2+}$  при формировании металлокомплексов. Поэтому положение и глубина минимумов на изотермах переноса для соли меди в тройном растворителе обусловлены в большей степени не структурными изменениями бинарного смешанного растворителя с добавками аланина, а изменением реакционной способности тройного растворителя по отношению к катиону. Более того при  $x \geq 0.50$  катион меди может быть более стабилизирован, чем катион  $\text{Ni}^{2+}$  за счет известного эффекта Яна—Теллера [8, 9, 12, 13]. При меньшей концентрации аланина ( $m_{\text{Ala}} = 0.023$ ) это может проявляться при  $x = 0.70$ , а с увеличением концентрации кислоты этот эффект может иметь место и при меньшем содержании амида ( $x \geq 0.50$ ).

Термодимические данные свидетельствуют о существенном влиянии добавок  $\alpha$ -L-аланина к водно-амидному растворителю на энергетику сольватации нитрата меди(II) в нем, что обусловлено как упрочнением структуры в этом растворителе, так и снижением реакционной (химической) способности трехкомпонентного растворителя по отношению к  $d$ -катиону.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-97527).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батов Д.В., Вандышев В.Н., Королев В.П., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253.
2. Вандышев В.Н. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 1. С. 19.
3. Wadso I., Goldberg R. // Pure And Appl. Chem. 2001. V. 73. № 10. P. 1625.
4. Шорманов В.А., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 1817.
5. Вандышев В.Н., Чичваркина О.М. // Тез. докл. 4 Междунар. научн. конф. "Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация". Иваново, 2006. С. 233.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 246 с.
7. Вандышев В.Н. // Тез. докл. 10 Междунар. научн. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Суздаль, 2007. С. 73.
8. Вандышев В.Н. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 3. С. 529.
9. Вандышев В.Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1089.
10. Манин Н.Г., Королев В.П. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 246.
11. Castronovo G., Elia V., Vellica F. // J. Solution. Chem. 1996. V. 25. № 3. P. 837.
12. Вандышев В.Н. // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. № 5. С. 1753.
13. Вандышев В.Н., Леденков С.Ф. // Тез. докл. 1 Междунар. научн. конф. "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". Плес, 2008. С. 17.
14. Вандышев В.Н. // Тез. докл. 10 Междунар. научн. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Суздаль, 2007. С. 622.
15. Levandowski A. // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. № 4. P. 547.
16. Levandowski A. // Ibid. 1985. V. 30. № 3. P. 311.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 550.41

### БАНК ДАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ: ПРИНЦИПЫ, ОРГАНИЗАЦИЯ И СТРУКТУРА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

© 2010 г. К. Г. Моргунов

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск*  
*E-mail: morgunov@uiggm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 29.10.2008 г.  
После доработки 20.07.2009 г.

Представлены структура и особенности программного обеспечения для работы с банком данных. Описан способ хранения в нем термодинамической информации для минеральных и газовых фаз, а также компонентов раствора. Цель создания банка данных — обеспечение исходными термодинамическими данными, программами минимизации энергии Гиббса для решения задач физико-химического моделирования и построения диаграмм минеральных равновесий. На примере построения диаграммы минеральных равновесий для минералов, содержащих редкоземельные элементы, показаны возможности созданного программного обеспечения.

Одна из важных задач в обеспечении термодинамической информацией, ориентированной на решение задач физико-химического моделирования, распространение доступных и достоверных справочных данных на основе компьютерных банков данных (БД). В настоящий момент времени у нас в стране и за рубежом активно используется несколько популярных программ для работы с базами данных термодинамической информации. К наиболее известным из них следует отнести программный комплекс “Селектор” [1] и базу данных “UNITHERM”, встроенную в программно-информационный комплекс “НСН” [2], разработанный в МГУ. Хорошо известны также БД термодинамической информации “SUPCRT98” [3] и многоцелевая программа “ИВТАНТЕРМО” [4], ориентированная на решение задач термодинамического моделирования высокотемпературных систем. Необходимо также выделить исследования [5] по созданию БД, предназначенного для компьютерного моделирования эволюции физико-химических процессов высокотемпературных систем с учетом механизмов селективной магматической дифференциации.

Несмотря на то, что перечисленные программно-информационные комплексы, предназначенные для решения задач физико-химического моделирования природных процессов и работы с БД термодинамической информации получили широкое распространение, в последнее время активно развивается направление, связанное с созданием программного обеспечения (ПО), предназначенного для решения узко специализированных задач. Это вызвано тем, что имеющееся программное обеспечение не охватывает весь спектр задач, необ-

ходимость в решении которых возникает при компьютерном моделировании термодинамических процессов. К числу таких прикладных задач можно отнести расчет химических равновесий с учетом процессов адсорбции, физико-химическое моделирование в системах, содержащих концентрированные рассолы, ПО для построения диаграмм минеральных равновесий, а также создание моделей взаимодействия вода–порода, учитывающих кинетику растворения твердых фаз и др.

Цель настоящей работы — описание концепции, особенности архитектуры и возможности созданного БД термодинамической информации. В работе показаны возможности использования созданного ПО для решения прикладных геохимических задач: построения диаграмм минеральных равновесий и получения скорректированных термодинамических данных в системах, содержащих малополярные газы, на основе уравнения состояния флюида.

### ОРГАНИЗАЦИЯ, КОНЦЕПЦИЯ И АРХИТЕКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ БАНКА ДАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

С появлением математически обоснованных уравнений состояния, позволяющих вычислять термодинамические характеристики компонентов физико-химических систем, диапазон температур и давлений для их предсказания существенно расширился до 1000°C и 5 кбар включительно. К числу таких уравнений в первую очередь, следует отнести, уравнение Хелгесона, Киркхама и Флауэрс (HKF)



[6, 7] для компонентов растворов и уравнение Хелгесона [8, 9] для газов и твердых фаз.

Представляемое ПО для работы с базами данных термодинамической информации, разработано на основе принципов, заложенных в программных комплексах, широко применяемых для решения задач термодинамического моделирования, таких как “Селектор”, “НСН” и “SUPCRT 92–98”. Использованный для создания ПО объектно-ориентированный язык Pascal, входящий в пакет быстрой разработки приложений Delphi, позволяет максимально эффективно решить эту задачу. Выбранный формат представления данных Microsoft Access удобен с точки зрения его распространенности и доступности в операционной среде Windows. Архитектурные особенности организации хранящейся в банке данных информации схематически показаны на рис. 1.

В БД включены термодинамические данные по 1287 компонентам раствора, 162 твердым и 18 газовым фазам. Основу БД составляют данные, взятые из БД SUPCRT98 и дополненные данные для РЗЭ-содержащих минералов из работ [10].

Взаимодействие алгоритма, предназначенного для решения задач физико-химического моделирования и базы данных термодинамической информации, можно описать следующей последовательностью действий:

– ввод параметров системы, выбор из имеющихся в BASE 1 и BASE 2 требуемых компонентов водного раствора, твердых веществ, газовых фаз, и данных, необходимых для формирования файла исходной информации;

– создание файла исходных данных, предназначенного для расчета в соответствии с найденными в базах BASE 1 и BASE 2 данных НКФ параметров и параметров уравнения состояния твердых и газовых фаз, исходя из полей данных SPECIES и COMPONENT;

– нахождение вектора элементного состава процедурой COMPOSITE, предназначенного для описания стехиометрии всех химических и минеральных форм, присутствующих в системе;

– преобразование процедурой COMPOSITE введенных исходных концентраций в “поэлементный” валовый состав;

– определение заряда компонентов раствора при помощи процедуры CHARGE;

– формирование процедурой STEHIOMETRY стехиометрической матрицы, исходя из определенного вектора элементного состава и введенного списка компонентов системы;

– создание файла данных стехиометрической информации;

– расчет термодинамических характеристик компонентов системы по процедуре THERM;

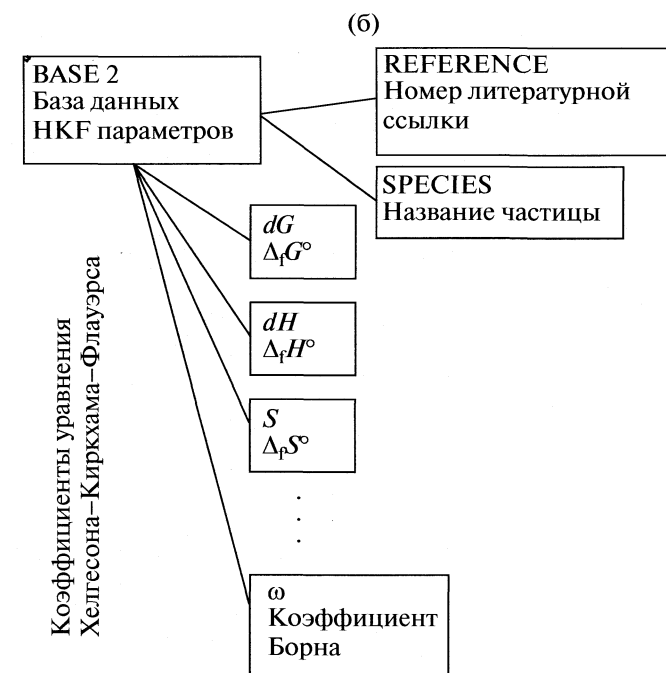
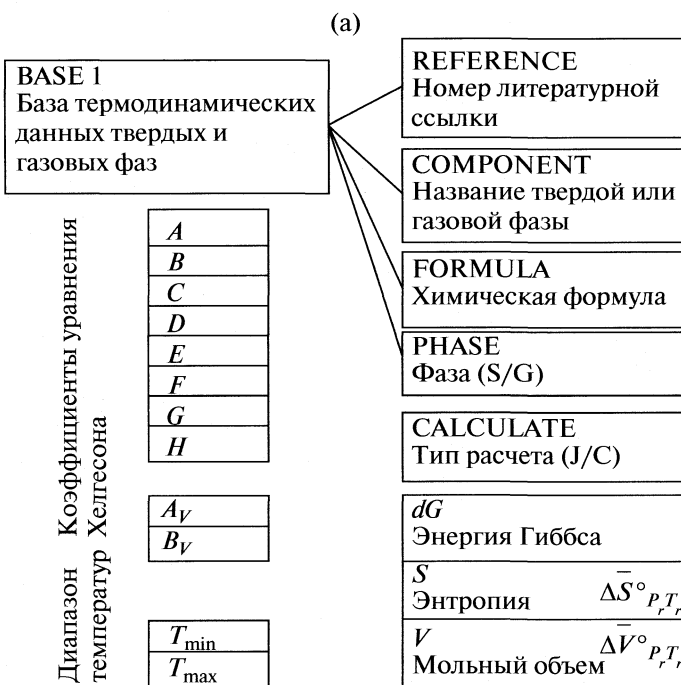


Рис. 1. Файлы баз данных BASE1 и BASE2 (первая строчка на схеме обозначает название поля в базе данных).

– формирование файла данных, содержащего термодинамические потенциалы компонентов системы и другие необходимые данные;

– запуск программы, выполняющей термодинамический расчет и вывод результата.

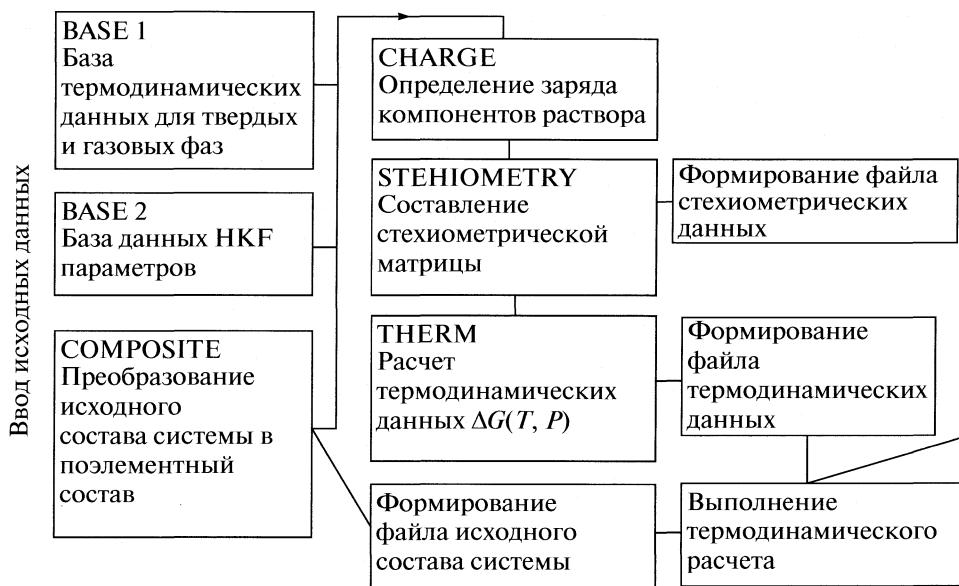


Рис. 2. Схема взаимодействия программного обеспечения с базами данных термодинамической информации.

Схема взаимодействия программного обеспечения с базами данных термодинамической информации показана на рис. 2.

### РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Концепция корреляционного алгоритма, предложенного Хелгесоном, Киркхамом и Флауэрсом [6, 7], содержит общее допущение о том, что любые стандартные термодинамические свойства растворенного компонента (энтальпия, энтропия, мольный объем, теплоемкость и энергия Гиббса)  $\Delta \Xi_k^\circ$  представляют сумму сольватационного  $\Delta \Xi_{s,k}^\circ$  и несольватационного  $\Delta \Xi_{n,k}^\circ$  вкладов:

$$\Delta \Xi_k^\circ = \Delta \Xi_{s,k}^\circ + \Delta \Xi_{n,k}^\circ \quad (1)$$

Принимается, что величина сольватационного вклада в термодинамические свойства компонентов раствора определяется соотношением Борна для энергии Гиббса

$$G_{\text{solv}} = \omega(1/\varepsilon - 1), \quad (2)$$

где  $G_{\text{solv}}$  — сольватационный вклад энергии Гиббса,  $\omega$  — коэффициент Борна,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя. Несольватационный вклад в стандартные термодинамические свойства растворенного компонента, в свою очередь, рассчитывается как функция температуры и давления при помощи полинома, аппроксимирующего экспериментальные данные термодинамических свойств компонентов раствора. Формула для определения

энергии Гиббса при выбранных значениях термодинамических параметров  $T$  и  $P$  имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{PT}^\circ &= \Delta G_{P_r T_r}^\circ - \Delta S_{P_r T_r}(T - T_r) - \\ &- c_1 \left[ T \ln \left( \frac{T}{T_r} \right) - T + T_r \right] + a_1 (P - P_r) + \\ &+ a_2 \ln \left( \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right) - c_2 \left\{ \left[ \left( \frac{1}{T - \Theta} \right) - \left( \frac{1}{T_r - \Theta} \right) \right] \times \right. \\ &\times \left. \left[ \frac{\Theta - T}{\Theta} \right] - \frac{T}{\Theta^2} \ln \left[ \frac{T_r (T - \Theta)}{T (T_r - \Theta)} \right] \right\} + \\ &+ \left[ \frac{1}{T - \Theta} \right] \left[ a_3 (P - P_r) + a_4 \ln \left( \frac{\Psi + P}{\Psi + P_r} \right) \right] + \\ &+ \omega_{PT} \left[ \frac{1}{\varepsilon_{PT}} - 1 \right] - \omega_{P_r T_r} \left[ \frac{1}{\varepsilon_{P_r T_r}} - 1 \right] + \\ &+ \omega_{P_r T_r} Y_{P_r T_r} (T - T_r), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Delta \bar{G}_{P_r T_r}^\circ$  и  $\Delta \bar{S}_{P_r T_r}^\circ$  — стандартная энергия Гиббса образования частицы и стандартная мольная энтропия частицы при опорных значениях  $P_r$  и  $T_r$ ;  $a_i$  — не зависящие от температуры и давления коэффициенты, характеризующие водную частицу в уравнении состояния;  $c_1$  и  $c_2$  — индивидуальные для каждой частицы раствора коэффициенты;  $\Psi$  и  $\Theta$  — параметры растворителя, принятые равными 2600 бар и 228 К соответственно;  $\varepsilon_{PT}$  и  $\varepsilon_{P_r T_r}$  — диэлектрическая проницаемость растворителя при опорных значениях  $P_r$  и  $T_r$  и текущих значениях  $P$

и  $T$ ;  $Y_{P,T}$  – частные производные диэлектрической постоянной растворителя при опорных значениях  $P_r$  и  $T_r$ ;  $\omega_{PT}$  и  $\omega_{P,T_r}$  – условный коэффициент Борна при опорных значениях  $P_r$  и  $T_r$  и текущих значениях  $P$  и  $T$ .

Расчет термодинамических свойств твердых веществ и газовых фаз основывался на использовании функции, имеющей название “кажущаяся” стандартной молярной свободной энергией Гиббса [8]. Выражение для ее определения при заданных значениях термодинамических параметров  $T$  и  $P$  согласно [9] имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{P,T}^\circ = & \Delta_f \bar{G}^\circ - \Delta \bar{S}_{P,T}^\circ (T - T_r) - (aA_G + bB_G + \\ & + cC_G + dD_G + eE_G + fF_G + gG_G + hH_G) + \Delta \bar{V}_{P,T}^\circ \times \\ & \times [1 + A_V(T - T_r) + B_V(T - T_r)^2 + C_V(T - T_r)^3] \times \\ & \times \left( P - \frac{1}{2} a_V P^2 + \frac{1}{3} b_V P^3 \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Delta_f \bar{G}^\circ$ ,  $\Delta \bar{S}_{P,T}^\circ$  и  $\Delta \bar{V}_{P,T}^\circ$  – стандартные значения энергии Гиббса образования веществ, энтропии и мольного объема при заданных опорных значениях температуры и давления  $P_r$  и  $T_r$ ;  $A_V$ ,  $B_V$  и  $C_V$  – эмпирические коэффициенты, полученные путем регрессионной обработки зависимости функции мольного объема от температуры;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $h$ ,  $a_V$  и  $b_V$  – индивидуальные для каждого вещества эмпирические коэффициенты. Формулы, для нахождения коэффициентов  $A_G$ – $H_G$  имеют вид

$$A_G = T \ln T - T - T \ln T_r + T_r, \quad (5)$$

$$B_G = (T - T_r)^2 / 2, \quad (6)$$

$$C_G = (T - T_r)^2 / 2 (T T_r^2), \quad (7)$$

$$E_G = ((1/6)T^2 - (1/2)T_r^2 + T/3 T_r^3) \times 10^{-6}, \quad (8)$$

$$F_G = (T^3/12 + T_r^4/4 - T T_r^3/3) \times 10^{-9}, \quad (9)$$

$$G_G = 2 \times 10^2 \left[ \frac{(\sqrt{T} - \sqrt{T_r})(\sqrt{T} - \sqrt{T_r})}{\sqrt{T} - \sqrt{T_r}} \right], \quad (10)$$

$$H_G = (T^5/20 + T_r^5/5 - T T_r^4/4) \times 10^{-12}. \quad (11)$$

Подробное описание расчета термодинамических свойств компонентов раствора, твердых и газовых фаз можно найти в работах [6–9].

### УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ФЛЮИДА, СОДЕРЖАЩЕГО МАЛОПОЛЯРНЫЕ ГАЗЫ

Влияние углекислоты и других малополярных газов на внутреннее равновесие во флюиде ставит проблему учета влияния поправки, вносимой малополярными газами, на термодинамические характеристики растворенных компонентов. В ма-

тематических моделях, описывающих термодинамические характеристики смешанных флюидов, используются различные уравнения состояния газовых смесей. К наиболее известным из них следует отнести: уравнение Редлиха–Квонга, напоминающее по виду уравнение состояния идеального газа, уравнение Холлуэя–Флауэrsa, представляющее наиболее теоретически обоснованную версию уравнения Редлиха–Квонга; уравнение состояния Керрика–Джейкобса, адаптированное для смеси  $H_2O$ – $CO_2$ – $CH_4$ , и модель Саксена–Фейя, имеющую вид вириального уравнения состояния в виде явной записи зависимости объема от давления [9]. В наших расчетах использовалось уравнение Редлиха–Квонга.

Рассмотрим общую схему расчета поправки на термодинамические свойства компонентов раствора на примере наиболее типичной для гидро-термальных систем смеси состава  $H_2O$ – $CO_2$ . Поправка свойств растворителя состава  $H_2O$ – $CO_2$  в интервале температур 100–400°C на изменение энергии Гиббса сольватации растворенных частиц вполне адекватно описывается уравнением, использованным в работе [11]

$$G_{\text{solv}} = \omega(1/\varepsilon_{H_2O-CO_2} - 1/\varepsilon), \quad (12)$$

где  $\varepsilon_{H_2O-CO_2}$  – диэлектрическая проницаемость смешанного растворителя.

Диэлектрическая проницаемость смеси полярных ( $H_2O$ ) и неполярных ( $CO_2$ ) молекул рассчитывается согласно уравнению Лоенга [12]

$$\varepsilon = ((\varepsilon_{CO_2}^{1/3} - \varepsilon_{H_2O}^{1/3})V_{CO_2}^f + \varepsilon_{H_2O}^{1/3})^3, \quad (13)$$

где  $V_{CO_2}^f$  – объемная доля  $CO_2$  в смеси.

Для расчета мольного объема чистых компонентов  $V_{H_2O}$  и  $V_{CO_2}$  по модели Редлиха–Квонга [13] используется выражение

$$\begin{aligned} PV^3 - RTV^2 - (bRT + b^2P - a/T^{0.5})V - \\ - ab/T^{0.5} = 0, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $T$  – температура,  $P$  – давление,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $a$  – коэффициент, который представляется в виде аппроксимирующего уравнения как функция температуры [14], коэффициент  $b$  для  $H_2O$  полагается равным 1.465, а для  $CO_2$  – равным 3.057. Величина поправки к неидеальной электростатической части энергии Гиббса, в свою очередь, рассчитывается по формулам для коэффициентов  $A$  и  $B$  уравнения Дебая–Хюккеля для коэффициентов активности, исходя из найденной по уравнению (4) диэлектрической проницаемости смешанного растворителя  $\varepsilon_{H_2O-CO_2}$ . Подробное описание численной схемы определения поправки, вносимой малополярными газами в термодинамические свойства компонентов раствора, дано в работах [15, 16].

## МИНИМИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА, НАХОЖДЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА

где

Алгоритм минимизации термодинамического потенциала, выбранный нами для решения задач термодинамического моделирования, основан на методе неопределенных множителей Лагранжа, предложенного в работе В.В. Вайта [17] и развитого в работах Ю. Шимазу [18], И.К. Карпова и др. [19].

Термодинамическому равновесию системы отвечают такие количества  $x_j$  компонентов раствора и вещества в фазе  $\alpha$ , которые при постоянных давлении и температуре соответствуют минимуму функции энергии Гиббса

$$G(x) = \sum_{j=1}^n \frac{g_j x_j}{RT} + \sum_{j=1}^n x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} + \sum_{j=1}^n x_j \ln \gamma_j, \quad (15)$$

где  $g_j$  – стандартный изобарно-изотермический потенциал одного моля компонента  $j$  при заданных температуре и давлении,  $\gamma_j$  – коэффициент активности  $j$ -го компонента (который задается в качестве исходных данных или рассчитывается по уравнению Дебая–Хюккеля во втором приближении [9]),  $X_\alpha$  – суммарное количество вещества в фазе  $\alpha$ :

$$X_\alpha = \sum_{j=1}^n x_j. \quad (16)$$

Ограничениями для уравнения (15) служит закон сохранения вещества и неотрицательность мольных количеств  $x_j$  компонентов раствора и вещества в фазе  $\alpha$

$$\begin{aligned} x_j &> 0, \\ b_i &= \sum_{j=1}^n a_{ij} x_j, \end{aligned} \quad (17)$$

где  $b_i$  – общее (валовое) мольное количество  $i$ -го компонента,  $a_{ij}$  – стехиометрический коэффициент, показывающий число атомов  $i$ -го химического элемента в одной молекуле  $j$ -го компонента системы.

Расчет по методу неопределенных множителей Лагранжа начинается с некоторого начального приближения  $y_j$  к  $x_j$ . Решается система линейных алгебраических уравнений, относительно множителей Лагранжа  $u_i$  и  $U_\alpha$

$$\begin{aligned} - \sum_{j=1}^n a_{ij} f_j + N_i^\alpha U_\alpha + \sum_{j=1}^n u_i r_{ij} - c_j &= 0, \\ \sum_{i=1}^m N_i^\alpha u_i &= \sum_{j=1}^n f_j, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} r_{ik} &= r_{ki} = \sum_{j=1}^n a_{ij} a_{kj} y_j, \\ N_i^\alpha &= \sum_{j=1}^n a_{ij} y_j, \\ f_i &= v_i y_i, \\ v_j &= (g_j/RT + \ln \gamma_j) + \ln(y_j/Y_\alpha). \end{aligned} \quad (19)$$

здесь  $Y_\alpha$  – суммарное количество вещества в фазе  $\alpha$  на последующем  $(r+1)$ -м шаге расчета. Найденные решения уравнения (18)  $u_i$  и  $U_\alpha$  используются для нахождения новых приближений

$$x_j = -f_j y_j + (U_\alpha + 1) y_j + y_j \sum_{i=1}^m u_i a_{ij}. \quad (20)$$

Схема поиска равновесного состава сводится к следующим шагам:

а) задание начальных приближений;  
б) решение системы линейных уравнений (18) относительно множителей Лагранжа  $u_i$  и  $U_\alpha$ ;

в) нахождение новых приближений  $x_j^{r+1}$  по уравнению (20) и проверка условия их неотрицательности;

г) выполнение процедуры корректировки  $y_j^{r+1}$  с целью исключения отрицательных величин в итерационном процессе на основе алгоритма, предложенного в [18];

д) проверка условия сходимости  $|y_j^r - y_j^{r+1}| \leq \varepsilon$ , в случае невыполнения которого осуществляется переход к пункту (б).

Анализ фазового состава системы производится из условия насыщенности раствора относительно данной твердой фазы. Схема поиска равновесной ассоциации фаз сводится к следующим шагам:

а) расчет равновесия в системе заданного фазового состава;

б) определение насыщенности раствора относительно  $j$ -й минеральной фазы из условия

$\prod_j (x_j^*)^{v_j} \geq 10^{Lk_j}$ , проверка условия неотрицательности и неравенства нулю мольного количества компонента  $x_j^{*TB} > 0$ ,  $x_j^{*TB} \geq 10^{-19}$ , где  $v_j$  – стехиометрический коэффициент реакции взаимодействия минерал – раствор, а  $Lk_j$  – константа скорости реакции растворения  $j$ -й минеральной фазы;

в) возврат к пункту (а), если фаза исключена из системы;

г) завершение итерационной процедуры и вывод результата.



Рис. 3. Схема процедуры определения точки, соответствующей смене фазового состава системы, в координатах концентраций.

### ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Алгоритм нахождения границ в координатах концентраций, соответствующих смене фазового состава системы, построен на основе комбинации алгоритма деления отрезков пополам, модифицированного для решения данной задачи, и алгоритма для решения задачи минимизации термодинамического потенциала. Расчет по предложенной схеме начинается с предварительных вычислений, позволяющих определить примерное нахождение областей устойчивости минеральных фаз строящейся диаграммы. Для этого на искомую диаграмму наносится сетка с выбранным шагом концентраций и производится расчет равновесия в узловых точках. После того, как на диаграмме найдено примерное расположение областей устойчивости минеральных фаз, выполняются основные вычисления по алгоритму деления отрезков пополам. Найденные точки в координатах концентраций аппроксимируются степенным полиномом. По данным расчета промежуточных точек на основании полученного степенного полинома выполняется построение линий, соответствующих фазовым границам диаграммы. На рис. 3 приведена расчетная схема процедуры определения точки в координатах концентраций, соответствующих смене фазового состава системы.

### ЧИСЛЕННЫЕ ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНИЯ СОЗДАННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Созданное математическое и программное обеспечение использовалось в первую очередь для моделирования поведения редкоземельных элементов (РЗЭ) и построения диаграмм равновесий для минералов, осаждающих РЗЭ. В качестве на-

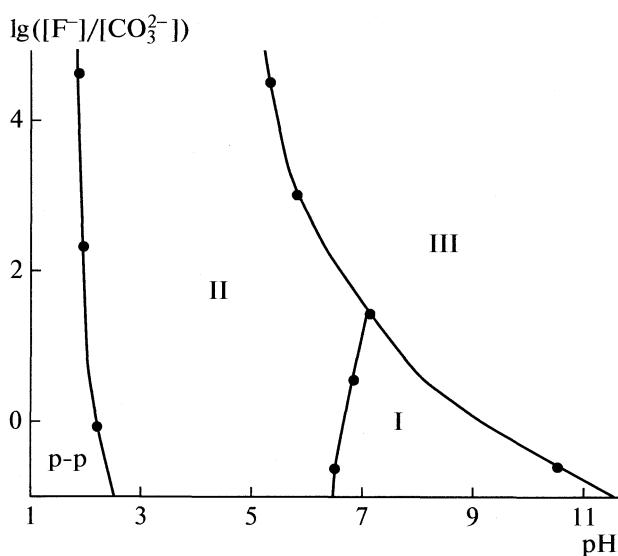


Рис. 4. Диаграмма равновесия минералов: кальцит (I), флюорит (II) и ОН-апатит (III) при температуре 100°C и давлении 1 кбар.

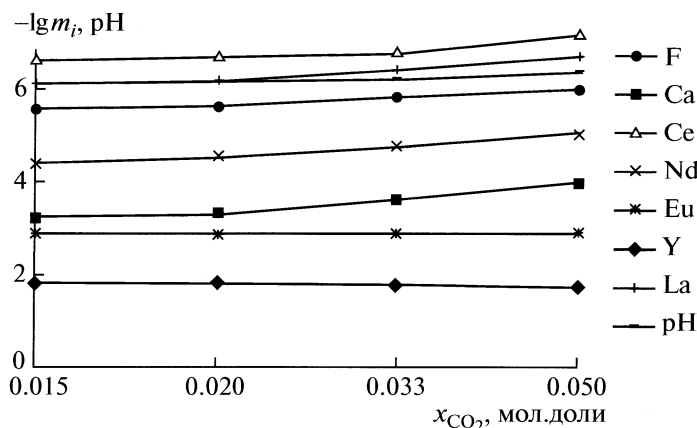


Рис. 5. Растворимость РЗЭ-содержащих минеральных фаз при 400°C и 1 кбар.

глядного примера характеризующего созданное ПО приведена диаграмма устойчивости минералов: флюорит—кальцит—F-апатит и OH-апатит, а также результаты численного эксперимента по моделированию поведения РЗЭ и иттрия в высокотемпературном гидротермальном флюиде переменного состава. Для построения диаграммы, отображающей поля устойчивости минералов осадителей РЗЭ, был выбран раствор, равновесный с Ca-содержащими минералами, с концентрацией  $CaCl_2(тв) - 10^{-3}$ , концентрацией угольной кислоты  $H_2CO_3$ , изменяющейся от  $10^{-4}$  до 0.4, концентрацией HCl, изменяющейся от  $10^{-4}$  до 0.1, концентрацией NaOH, изменяющейся от  $10^{-4}$  до 0.5, концентрацией HF — 0.01 и концентрацией фосфорной кислоты  $H_3PO_4 - 0.001$  (здесь и ниже все концентрации указаны в моль/кг  $H_2O$ ).

На рис. 4 приведена диаграмма равновесия минералов кальцит—флюорит—OH-апатит при 100°C и 1 кбар. За основу модельной системы, использованной для описания поведения РЗЭ и иттрия в высокотемпературном гидротермальном флюиде, был взят раствор, содержащий исходные концентрации: HCl 0.01,  $H_2CO_3$  0.01, и с изменяющейся от 0.1 до 0.001 концентрацией NaOH. Минеральный состав включает в себя флюорит, взятый в количестве 1.0, РЗЭ, Ce и Y флюориты с содержанием  $1.0 \times 10^{-3}$ . На рис. 5 показана зависимость растворимости нескольких РЗЭ-содержащих минеральных фаз, Y-флюорита, флюорита и кальцита от изменяющейся в системе мольной доли  $CO_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемая работа является продолжением публикаций, посвященных созданию БД термодинамической информации [20, 21]. Математическое и ПО, предназначенное для работы с реляционными базами данных термодинамической ин-

формации, а также пакет прикладных программ для построения диаграмм минеральных равновесий и получения скорректированных термодинамических данных в системах, содержащих малополярные газы, позволяют существенно расширить круг задач, решаемых с помощью алгоритмов минимизации термодинамического потенциала.

Программно-информационный комплекс, созданный на основе БД термодинамической информации, по мнению его разработчиков, обеспечивает дополнительные возможности для облегчения и упрощения проведения численных экспериментов по физико-химическому моделированию для широкого круга потенциальных пользователей.

Автор выражает благодарность В.Н. Шарапову и В.П. Ильину за содействие в выполнении данной работы и помощь при разработке концепции БД термодинамической информации.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и образования РФ, грант РНП 2.1.1.702, а также Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-05-00685).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Иваново, 2007. 35 с.
2. Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М.: Научный мир, 2000. 356 с.
3. Johnson J., Oelkers E., Helgeson H. // Computer & Geosciences. 1992. V. 18. P. 899.
4. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование М.: Научный мир, 2002. 238 с.
5. Ghiorso M.S., Carmichael I.S.E. // Contrib. Mineral. Petrol. 1985. V. 90. № 2–3. P. 121.

6. *Shock E.L., Helgeson H.C.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52. P. 2009.
7. *Tanger IV J.C., Helgeson H.C.* // *Amer. J. Sci.* 1988. V. 288. № 1. P. 19.
8. *Дорогокупец П.И., Карпов И.К.* Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука, 1984. 184 с.
9. Термодинамическое моделирование в геологии / Под ред. И. Кармайкла, Х. Ойгстера. М.: Мир, 1992. 345 с.
10. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / Ed. by O. Greis, J.M. Haschke. Amsterdam; N.Y.; Oxford: North-Holland, 1982. P. 460.
11. *Акинфиев Н.Н.* // *Геохимия.* 1994. № 10. С. 1465.
12. *Loyenga H.* // *Phys.* 1965. V. 31. P. 401.
13. *Redlich O., Kwong J.N.S.* // *Chem. Rev.* 1949. V. 44. P. 233.
14. *Holland T.J.V., Powell R.* // *J. Metamorphic Geol.* 1985. V. 3. P. 343.
15. *Колонин Г.Р., Пальянова Г.А., Широносова Г.П., Моргунов К.Г.* // *Геохимия.* 1994. № 12. С. 1725.
16. *Колонин Г.Р., Пальянова Г.А., Широносова Г.П., Моргунов К.Г.* // Там же. 1997. № 1. С. 46.
17. *White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B.* // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 25. № 5. P. 751.
18. *Shimazu Y.* Thermodynamical aspects of formation processes of the terrestrial planets and meteorites. *Icarus* // 1967. V. 6. № 2. P. 143.
19. *Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 246 с.
20. *Моргунов К.Г.* Развитие программного обеспечения и термодинамических баз данных для моделирования геохимических процессов с участием микрокомпонентов: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2006.
21. *Колонин Г.Р., Моргунов К.Г., Широносова Г.П.* // *Геология и геофизика.* 2001. Т. 42. № 6. С. 881.

---



---

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**


---



---

УДК 548.33

**ПОЛИМОРФИЗМ ТЕТРАГИДРАТА ТАРТРАТА КАЛИЯ–НАТРИЯ**

© 2010 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого  
E-mail: shablov@gstu.gomel.by, shabl@gstu.gomel.by

Поступила в редакцию 31.10.2008 г.

Предложена геометрическая модель фазовых равновесий полиморфных модификаций кристаллогидрата  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Получено аналитическое выражение для его термодинамического потенциала, найдены температурные зависимости теплоемкости и поляризации. Установлен аналитический вид взаимосвязи между анизотропными характеристиками  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и выполнен расчет их температурных зависимостей в широком интервале, включающем точки полиморфных переходов.

Одна из важнейших закономерностей кристаллохимии – понижение симметрии структуры кристалла при его переходе в низкотемпературную модификацию [1]. Симметрия структуры тетрагидрата тартрата калия-натрия  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ТТКН) понижается при охлаждении до температуры  $T = T_+ = 297 \text{ K}$  [2]: при  $T > T_+$  этот кристаллогидрат существует в виде неполярной структурной модификации (кристаллографическая группа  $P2_12_12$ ), а при  $T < T_+$  – в виде полярной структурной модификации (кристаллографическая группа  $P2_1$ ). От всех известных полиморфных кристаллов ТТКН отличается тем, что при дальнейшем охлаждении до температуры  $T = T_- = 255 \text{ K}$  он возвращается в неполярное состояние: при  $T < T_-$  структуре ТТКН соответствует та же группа  $P2_12_12$ , что и при  $T > T_+$ . Этот уникальный факт был известен еще в начале прошлого века [3]. Тем не менее, особенности полиморфизма ТТКН до настоящего времени не анализировались. Фундаментальные исследования этого тартрата были в основном посвящены его стереоизомерии [4, 5], а с прикладной точки зрения ТТКН привлекал внимание как пьезоэлектрический материал [6]. По мере изучения молекулярного строения двойных тартратов интерес химиков к этому классу солей заметно ослабел, а внедрение пьезокерамик окончательно вытеснило ТТКН из поля зрения исследователей. Цель настоящей работы – выявление термодинамических закономерностей полиморфизма ТТКН.

Изменению фазового состояния, связанному с изменением обобщенных термодинамических сил либо координат, удобно сопоставить эволюцию положения точки в пространстве соответствующих термодинамических переменных. Считая, что изменение состояния ТТКН определяется варьированием температуры  $T$  и давления  $p$ , отобразим множество возможных фазовых состояний

ТТКН трехмерной поверхностью  $\varphi(T, p)$  термодинамического потенциала. Тогда линия фазового равновесия ( $\lambda$ -линия) будет представлять собой кривую пересечения поверхностей  $\varphi'(T, p)$  и  $\varphi''(T, p)$  термодинамических потенциалов модификаций, а проекция  $\lambda$ -линии на  $(T, p)$ -плоскость, далее называемая  $\bar{\lambda}$ -линией, окажется линией фазовой диаграммы.

Обозначим

$$C_p = T(\partial S/\partial T)_p, \quad \alpha = (\partial V/\partial T)_p,$$

$$\beta = -(\partial V/\partial p)_T, \quad D^{(\varphi)} = \begin{vmatrix} C_p/T & \alpha \\ \alpha & \beta \end{vmatrix},$$

где  $S$  – молярная энтропия,  $V$  – молярный объем. Тогда полная (гауссова) кривизна  $K^{(\varphi)}$  поверхности термодинамического потенциала выразится равенством

$$K^{(\varphi)} = D^{(\varphi)} / (1 + S^2 + V^2)^2,$$

в котором для упрощения записи все задействованные величины подразумеваются безразмерными и нормированными по их значениям в некоторой реперной (например, тройной) точке фазовой диаграммы. Поскольку

$$K^{(\varphi)}|_{T>0} > 0,$$

то на поверхности термодинамического потенциала состояния вещества при  $T > 0$  изображаются эллиптическими точками. Это означает, что если поверхности  $\varphi'(T, p)$  и  $\varphi''(T, p)$  пересекаются, то они могут иметь не одну, а две различные кривые пересечения (см. рис. 1а). В таком случае на фазовой диаграмме должны существовать две “сопряженные”  $\lambda$ -линии, отделяющие одну из фаз вещества от пары граничащих с ней фаз, идентичных по структуре и физико-химическим свойствам.

Поэтому сопряженные  $\bar{\lambda}$ -линии можно обнаружить только у полиморфных соединений. К на-



стоящему времени сопряженные  $\bar{\lambda}$ -линии наблюдались у ТТКН и его дейтерированного аналога  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ , а также у нестехиометрических кристаллогидратов  $\text{Na}(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , содержащих до 2.5 мол. %  $\text{NH}_4^+$  [7]. Характеристики фазовых диаграмм этих соединений приведены в таблице.

Условимся относить к фазовому переходу (ФП)  $N$ -го рода фазовое превращение, при котором непрерывны все частные производные термодинамического потенциала до  $(N - 1)$ -го порядка включительно. Так как при нечетном порядке касания поверхности не пересекаются [8], в  $\lambda$ -точке поверхности  $\phi'(T, p)$  и  $\phi''(T, p)$  должны иметь в касание четного порядка, т.е. должно существовать такое натуральное число  $n$ , при котором в точке ФП совпадают все частные производные термодинамических потенциалов обеих фаз до  $2n$ -го порядка включительно. Следовательно, возможны только ФП нечетного рода:  $N = 2n + 1$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Полиморфные превращения ТТКН являются переходами I рода, но очень близки к гипотетическому ФП II рода: скачок удельного объема и тепловой эффект при этих превращениях столь малы, что в литературе длительное время отсутствовало единое мнение даже об их знаках [9, 10].

В окрестности  $\lambda$ -линии пересекающиеся поверхности  $\phi'(T, p)$  и  $\phi''(T, p)$  представляют собой четыре смыкающиеся по указанной линии полуповерхности, две из которых отображают множества устойчивых состояний граничащих фаз, а еще две соответствуют переохлажденным и перегретым состояниям. При фазовом равновесии I рода, близком ко II роду, невозможно возникновение метастабильных фаз, наблюдаемых в области “обычного” ФП I рода. Поэтому изобарическое сечение поверхности термодинамического потенциала ТТКН имеет вид, показанный на рис. 1б, и описывается выражениями

$$\phi'' = \phi' - \{\phi\}, \quad (1)$$

где

$$\{\phi\}|_{T \leq T_-} = \{\phi\}|_{T \geq T_+} = 0, \quad \{\phi\}|_{T_- \leq T \leq T_+} > 0, \quad (2)$$

$\phi'$  и  $\phi''$  – термодинамические потенциалы неполярной и полярной модификаций соответственно.

Основной количественной характеристикой фазового состояния ТТКН является величина  $P$  поляризации кристаллической решетки. В изобарических условиях структура ТТКН полярна только при  $T_- < T < T_+$ , а в изотермических условиях – только при  $p_- < p < p_+$ :

$$P \Big|_{\substack{p = \text{const} \\ T \notin [T_-, T_+]}} \equiv 0, \quad P \Big|_{\substack{T = \text{const} \\ p \in [p_-, p_+]}} \equiv 0. \quad (3)$$

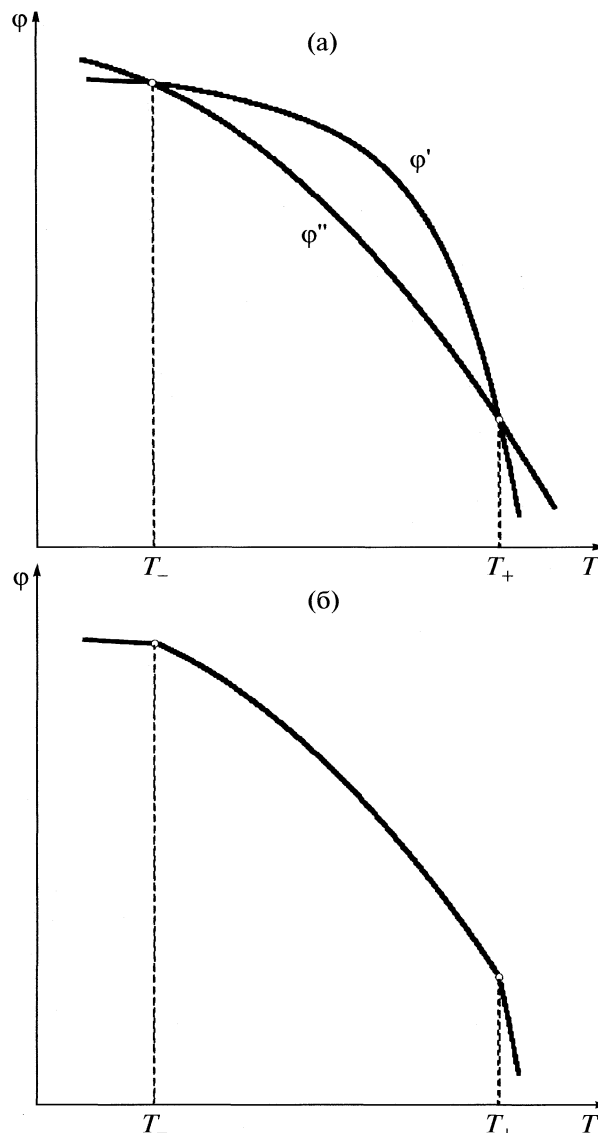


Рис. 1. Изобарические сечения поверхностей ТДП граничащих фаз вещества при наличии сопряженных  $\bar{\lambda}$ -линий: а – фазовое равновесие I рода, б – фазовое равновесие I рода, близкое ко II роду.

Благодаря этому величину  $P$  можно рассматривать как “параметр ФП”, а слагаемое  $\{\phi\}$  – как сложную функцию

$$\{\phi\} = \Phi(T, p; P), \quad (4)$$

где  $P = P(T, p)$ .

Изобарическое фазовое состояние ТТКН при  $T_- < T < T_+$  определяется наложением двух противоположных тенденций: всякое изменение  $T \in [T_-, T_+]$  отдаляет температуру ТТКН от  $\lambda$ -точки, способствуя упорядочению его структуры, однако то же приращение  $T$  приближает температуру ТТКН к другой его  $\lambda$ -точке, оказывая разупорядочивающее действие. Поэтому на отрезке  $[T_-, T_+]$  должна

Характеристики фазовых диаграмм кристаллогидратов с сопряженными  $\bar{\lambda}$ -линиями

| Соединение   | $T_-$ | $T_+$ | $dT_-/dp$ | $dT_+/dp$ |
|--|-------|-------|-----------|-----------|
| $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  | 255   | 297   | 3.60      | 11.09     |
| $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$  | 251   | 308   | —         | —         |
| $\text{Na}(\text{NH}_4^+)_{0.011}\text{K}_{0.989}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 257.5 | 287   | 3.85      | 11.45     |
| $\text{Na}(\text{NH}_4^+)_{0.022}\text{K}_{0.978}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 264   | 274.5 | 3.64      | 12.19     |

Обозначения:  $T_-$  и  $T_+$  – температуры полиморфного превращения при  $p = 0$  кбар, К;  $dT_-/dp$  и  $dT_+/dp$  – наклоны  $\bar{\lambda}$ -линии, К/кбар.

существовать такая точка  $T = \hat{T}$ , в которой температурные зависимости термодинамических характеристик ТТКН имеют экстремум либо перегиб. То же верно и в изотермическом случае: при варьировании давления на отрезке  $[p_-, p_+]$  должна достигаться точка  $p = \hat{p}$ , в которой зависимости термодинамических характеристик ТТКН от давления имеют экстремум либо перегиб. С учетом изложенного вместо (4) целесообразно рассмотреть функциональную зависимость

$$\{\varphi\} = F(\Theta, \Gamma, P), \quad (5)$$

где  $\Theta = (T - T_-)(T_+ - T)$ ,  $\Gamma = (p - p_-)(p_+ - p)$ , причем  $\Theta \geq 0$ ,  $\Gamma \geq 0$ .

В пределах достижимой экспериментальной точности  $\bar{\lambda}$ -линии ТТКН представляют собой непараллельные прямые [7, 11], так что при  $T_- \leq T \leq T_+$ ,  $p_- \leq p \leq p_+$ ,  $P = \text{const}$

$$\frac{T - T_-(p)}{p - p_-(T)} = \text{const}, \quad \frac{T_+(p) - T}{p_+(T) - p} = \text{const}. \quad (6)$$

Это означает, что при  $P = \text{const}$

$$\Theta/\Gamma = R, \quad (7)$$

где величина  $R$  не зависит от  $\Gamma$  и  $\Theta$ . При заданных  $T$  и  $p$  поляризацию кристалла можно охарактеризовать не только величиной  $P$ , но и значением  $\vec{E}$  напряженности статического электрического поля  $E$ , обеспечивающим переключение (изменение знака) поляризации:

$$\vec{E} = (\partial\varphi/\partial P)_{T,p}$$

На этом основании вместо вытекающего из (7) равенства  $R = (\partial\Theta/\partial\Gamma)_P$  можно записать

$$R = (\partial\Theta/\partial\Gamma)_{\vec{E}}. \quad (8)$$

Формальное преобразование равенства (8) дает

$$R = -\frac{(\partial\vec{E}/\partial\Gamma)_{\Theta}}{(\partial\vec{E}/\partial\Theta)_{\Gamma}} = -\frac{(\partial^2\varphi/\partial\Gamma\partial P)_{\Theta}}{(\partial^2\varphi/\partial\Theta\partial P)_{\Gamma}} = -\frac{(\partial^2\{\varphi_i\}/\partial\Gamma\partial P)_{\Theta}}{(\partial^2\{\varphi_i\}/\partial\Theta\partial P)_{\Gamma}}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что функциональная зависимость (5) сводится к выражению

$$\{\varphi\} = (\Theta\Gamma)^g f_1(P) + f_2(P). \quad (10)$$

Вне  $\lambda$ -точки  $(p_\lambda, T_\lambda)$  устойчивы состояния, для которых  $(\partial^2\varphi/\partial P^2)_{p,T} > 0$ . Для устойчивости фазового равновесия в соответствии с общим математическим критерием устойчивости [12] должно существовать такое натуральное число  $n$ , при котором

$$\left(\frac{\partial^m\varphi}{\partial P^m}\right)_{p,T}\bigg|_{(p_\lambda, T_\lambda)} = 0 \quad \text{при} \quad m < 2n + 4, \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial^m\varphi}{\partial P^m}\right)_{p,T}\bigg|_{(p_\lambda, T_\lambda)} > 0 \quad \text{при} \quad m = 2n + 4.$$

С учетом (2) и (11) имеем

$$f_1(P) = A_1 P, \quad f_2(P) = -A_2 P^b,$$

где  $A_1, A_2$  – положительные константы,  $b$  – четное натуральное число ( $b > 2$ ). Тогда, возвращаясь к равенству (10), в итоге получаем

$$\{\varphi\} = A_1 P(\Theta\Gamma)^g - A_2 P^b. \quad (12)$$

При этом, поскольку мы рассматриваем фазовое равновесие I рода, близкое ко II роду, на показатель  $g$  накладывается ограничение

$$1 < g < 2.$$

Отправной точкой проводимого термодинамического анализа является использование величины  $P$  в качестве параметра, характеризующего фазовое состояние ТТКН (формулы (4), (5)). Очевидно, что данное состояние однозначно определяется температурой кристалла ТТКН и внешним давлением: каждой паре значений  $T = T_0$ ,  $p = p_0$  соответствует единственное термодинамически устойчивое состояние. Это, в свою очередь, означает, что при заданных  $T = T_0$ ,  $p = p_0$  реализуется значение  $P_0 = P(T_0, p_0)$ , соответствующее устойчивому минимуму изобарно-изотермического про-

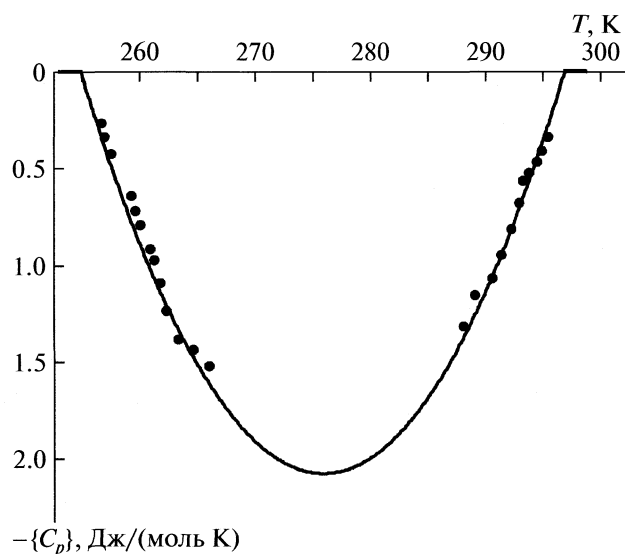


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости кристаллогидрата  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; линия – расчет по формуле (16), точки – экспериментальные данные [13].

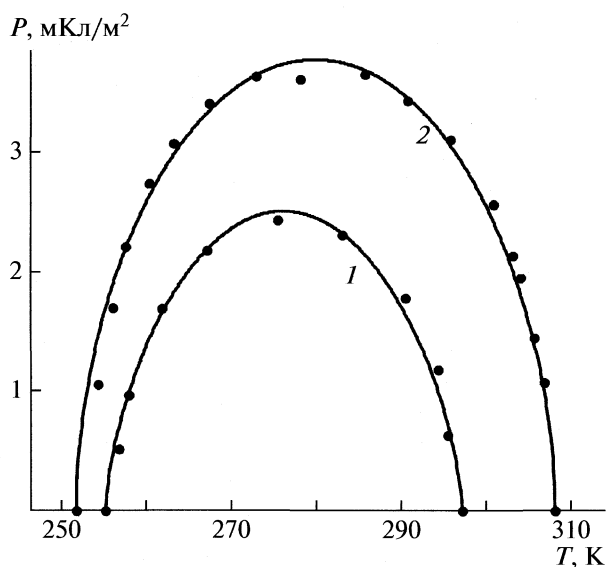


Рис. 3. Температурные зависимости поляризации кристаллогидратов  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{NaKC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$  (2): линии – расчет по формуле (14), точки – экспериментальные данные [5].

филя  $\varphi_0(P) = \varphi(T = T_0; p = p_0; P)$  термодинамического потенциала ТТКН:

$$\left. \left( \frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_{T,p} \right|_{T=T_0; p=p_0} = 0, \tag{13}$$

$$\left. \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} \right)_{T,p} \right|_{T=T_0; p=p_0} > 0.$$

Требование (13) позволяет выразить из (1), (12) равновесную поляризацию ТТКН:

$$P = B(\Theta\Gamma)^{g/(b-1)}, \quad T \in [T_-, T_+]; \tag{14}$$

$$P = 0, \quad T \notin [T_-, T_+];$$

где  $B = A_1 g [A_1 / A_2 b]^{1/(b-1)}$ .

Располагая выражением зависимости  $P(\Theta, \Gamma)$ , из (1), (12) стандартным способом находим изобарную теплоемкость ТТКН:

$$C_p = C'_p + \{C_p\}, \quad T \in [T_-, T_+]; \tag{15}$$

$$C_p = C'_p, \quad T \notin [T_-, T_+];$$

где  $\{C_p\}$  – аномальное приращение теплоемкости, обусловленное переходом кристалла в полярную структурную модификацию.

$$\{C_p\} = B(\Theta\Gamma)^{bg/(b-1)} \times \tag{16}$$

$$\times [(1-g)(T_+ + T_- - 2T)^2 + 2\Theta] / \Theta^2.$$

По данным [9, 13], температурная зависимость изобарической теплоемкости неполярной модификации ТТКН очень близка к линейной:

$$C'_p(T), \text{ Дж/(моль К)} = 0.924T + 110.638, \tag{17}$$

где  $190 \text{ К} \leq T \leq 255 \text{ К}$  либо  $297 \text{ К} \leq T \leq 310 \text{ К}$ . Температурное поведение теплоемкости полярных модификаций полиморфных кристаллов обычно определяется аномальным приращением  $\{C_p\}$  [14]. ТТКН отличается тем, что всякое изменение его температуры на отрезке  $[T_-, T_+]$  оказывает на структуру кристалла одновременно упорядочивающее и разупорядочивающее воздействие [см. обсуждение формул (4) и (5)]. Вследствие этого аномальное приращение теплоемкости ТТКН столь мало по сравнению с  $C'_p$ , что для практических оценок при  $190 \text{ К} \leq T \leq 310 \text{ К}$  можно принять

$$C_p(T) \approx C'_p(T), \tag{18}$$

где  $C'_p(T)$  определяется равенством (17). Вместе с тем, детали температурного поведения теплоемкости полярной модификации (или, что равносильно, поведения аномального приращения теплоемкости) принципиально важны с теоретической точки зрения. Температурная зависимость аномального приращения изобарической теплоемкости ТТКН, рассчитанная по формуле (16), представлена на рис. 2 в сравнении с данными измерений [13].

С экспериментальными данными была сопоставлена также температурная зависимость поляризации, рассчитанная по формуле (14). Результаты этого сопоставления приведены на рис. 3.

Особенностью полиморфизма ТТКН является то, что его структурные модификации принадлежат разным кристаллографическим сингониям: при  $T < T_-$  и при  $T > T_+$  изучаемый кристаллогидрат имеет ромбическую структуру, а при  $T_- < T <$

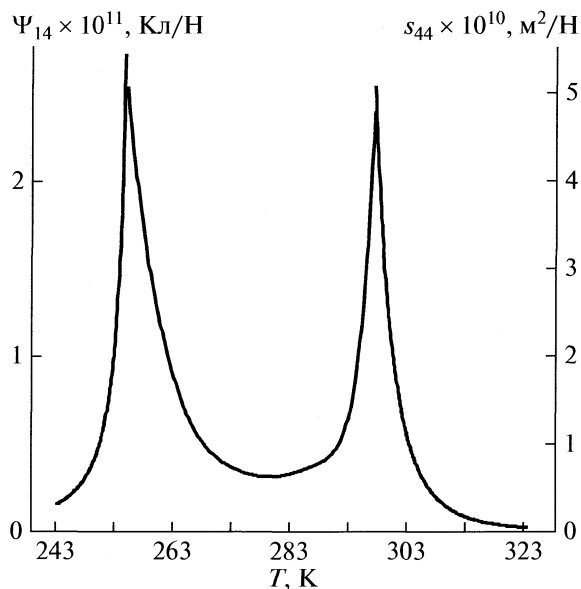


Рис. 4. Температурные зависимости пьезокоэффициента  $\Psi_{14}$  и сдвиговой сжимаемости  $s_{44}$  кристаллогидрата  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

$< T_+$  – моноклинную. Смена сингонии при полиморфном превращении ТТКН имеет два принципиально важных следствия: 1) при переходе в полярную модификацию у ТТКН возникает сдвиговая деформация  $u$ ; 2) переключение поляризации, во-первых, сопровождается переключением этой деформации, а во-вторых, достигается не только при  $E = \vec{E}$ , но и при пороговом значении  $X = \vec{X}$  сдвигового механического напряжения  $X$  сопряженного с деформацией  $u$ . Поляризация  $P$  и деформация  $u$  суть эквивалентные характеристики фазового состояния низкосимметричной модификации ТТКН, поэтому при заданной температуре это состояние однозначно определяется любым из двух уравнений:

$$\vec{E} = \vec{E}(P, X), \quad (19)$$

$$\vec{X} = \vec{X}(u, E). \quad (20)$$

С учетом (19) и (20) имеет место равенство

$$\left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial \vec{X}}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial \vec{X}}\right)_{T,u} = h,$$

где  $h = \text{const}$ . Поскольку произвольные значения  $E \neq \vec{E}$  и  $X \neq \vec{X}$  можно задавать независимо, то при согласованном изменении  $E$  и  $X$ , сохраняющем заданную величину  $P = \text{const}$  (и соответствующую величину  $u = \text{const}$ ), должна иметь место та же взаимосвязь, а именно:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_{T,u} = h. \quad (21)$$

Обозначив

$$\Psi = (\partial P / \partial X)_{T,E}, \quad \chi = (\partial P / \partial E)_{T,X},$$

$$s = (\partial u / \partial X)_{T,E},$$

после формальных преобразований из (21) получаем

$$\Psi / \chi = s / \Psi = h. \quad (22)$$

Вытекающее из (22) равенство

$$u = hP, \quad (23)$$

указывает на то, что температурные зависимости поляризации и деформации ТТКН совпадают с точностью до постоянного множителя  $h$ . Отмеченное обстоятельство позволило определить величину  $h$ : обработка результатов измерений [15, 16] дала значение  $h = 1.834 \text{ м}^2/\text{Кл}$ .

Для упрощения записи при выводе равенства (22) были опущены тензорные индексы. В общепринятых обозначениях это равенство имеет вид

$$\Psi_{14} / \chi_1 = s_{44} / \Psi_{14} = h. \quad (24)$$

Методики измерения анизотропных характеристик полиморфных кристаллов разработаны достаточно давно (см., например, [17] и имеющуюся там библиографию). Однако прямые измерения пьезокоэффициента  $\Psi_{14}$  и сдвиговой сжимаемости  $s_{44}$  ТТКН затруднены необходимостью компенсации движения доменных стенок<sup>1</sup>. Полученное равенство (24) позволило рассчитать температурные зависимости величин  $\Psi_{14}$  и  $s_{44}$  по известной из опыта температурной зависимости поляризуемости  $\chi_1(T)$  [6]. Результаты расчета  $\Psi_{14}(T)$  и  $s_{44}(T)$  в широком интервале температур, включающем точки полиморфных превращений, представлены на рис. 4.

Таким образом, предложена геометрическая интерпретация полиморфизма кристаллогидрата  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , с помощью которой получено аналитическое выражение термодинамического потенциала ТТКН, рассчитана поляризация кристалла и исследована температурная зависимость изобарической теплоемкости его полярной модификации. Полученный аналитический вид взаимосвязи анизотропных характеристик ТТКН позволил рассчитать его пьезокоэффициент  $\Psi_{14}$  и сдвиговую сжимаемость  $s_{44}$  в широком интервале температур, включающем точки полиморфных превращений.

Работа выполнена в рамках проекта X07M-051, финансируемого Отделением химических наук Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

<sup>1</sup> На практике такую компенсацию можно осуществить лишь частично, поэтому измеряемые значения  $\Psi_{14}$  и  $s_{44}$  для ТТКН неизбежно оказываются в той или иной мере завышены.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. С. 197.
2. *Van Leeuwen J.* // *Z. Phys. Chem.* 1897. В. 23. № 1. S. 33.
3. *Scherrer P.* // *Z. Electrochem.* 1939. В. 45. № 2. S. 171.
4. *Beevers C.A., Hughes W.* // *Proc. Roy. Soc. (L.)*. 1941. V. A177. № 2. P. 251.
5. *Куоссе Г.А.* // Кристаллические структуры неорганических соединений / Под ред. Т.И. Малиновского. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 103.
6. *Мэзон У.* Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 108.
7. *Gesi K., Ozawa K.* // *J. Phys. Soc. Japan.* 1980. V. 48. № 6. P. 2003.
8. *Каган В.Ф.* Основы теории поверхностей. М.; Л.: ГИТТЛ, 1947. Ч. 1. 521 с.
9. *Rusterholz A.A.* // *Helvetica Acta.* 1935. V. 8. № 1. P. 39.
10. *Hicks J.F., Hooley J.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. V. 60. № 12. P. 2994.
11. *Samara G.A.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1965. V. 26. № 1. P. 121.
12. *Чемаев Н.Г.* Устойчивость движения. М.: Наука, 1990. 176 с.
13. *Tatsumi M., Matsuo T.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1978. V. 39. № 4. P. 427.
14. *Bergman J.G.* // *Inorganic Chem.* 1976. V. 15. № 7. P. 1743.
15. *Kawai H.* // *J. Phys. Soc. Japan.* 1947. V. 2. № 2. P. 131.
16. *Kawai H.* // *Ibid.* 1948. V. 3. № 2. P. 111.
17. *Стефанович С.Ю., Мосунов А.В., Миль Б.В., Бутащин А.В.* // *Журн. неорганической химии.* 1995. Т. 40. № 6. С. 899.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.35:544.3.032.73

ТЕРМОХИМИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА (I)  
С НИКОТИНАМИДОМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2010 г. М. А. Зевакин, С. В. Душина, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kax504@isuct.ru

Поступила в редакцию 27.01.2009 г.

Методом прецизионной калориметрии определены изменения энтальпии реакции образования комплексных соединений никотинамида с ионом  $\text{Ag}^+$  при температуре  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  и ионной силе 0.25 ( $\text{NaClO}_4$ ) в диапазоне составов водно-этанольного растворителя 0.1–0.9 мол. доли. Установлены стабилизация никотинамидных комплексов серебра(I) в водно-спиртовых растворителях и максимальное увеличение экзотермичности реакции в области концентраций этанола 0–0.3 мол. доли. Показано, что энтальпийная составляющая изменения энергии Гиббса процесса комплексообразования ионов  $\text{Ag}^+$  с  $\text{NicNH}_2$  преобладает над энтропийной; изменение термодинамических характеристик переноса реагентов свидетельствует о доминирующем вкладе сольватационного состояния лиганда в экзотермичность процесса комплексообразования при низких концентрациях этанола.

Один из факторов, влияющих на смещение химического равновесия, — состав среды. Рассмотрение закономерностей процессов, протекающих в растворах при изменении состава растворителя позволяет получить полезную информацию об изучаемых соединениях и реакциях для многих областей химического знания в целом и для фармацевтической химии в частности. Растворитель — одно из вспомогательных веществ, широко применяемых при изготовлении лекарственных препаратов и способных оказывать значительное влияние на терапевтическую эффективность последних.

В составе препарата растворитель является не просто средой для того или иного лекарственного вещества или группы веществ, а прежде всего — своеобразной активной матрицей, которая включена во весь спектр взаимодействий в рассматриваемой системе [1].

Цель настоящей работы — изучение комплексообразования ионов  $\text{Ag}^+$  с биологически активным лигандом никотинамидом в водно-этанольной смеси ( $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{EtOH}$ ) и выявление зависимости энтальпийных характеристик реакции и сольватации его участников от состава растворителя. Изучению процесса координации производных пиридина в среде вода– $\text{EtOH}$  посвящен ряд работ [2–4]. Однако внимание в этих исследованиях сосредоточено на установлении влияния смешанного растворителя на устойчивость образующихся комплексных соединений. При этом явно недостаточно работ по термодинамике реакций комплексообразования и сольватационным характеристикам реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энтальпий комплексообразования при помощи калориметра растворения с изотермической оболочкой были измерены тепловые эффекты смешения растворов никотинамида и перхлората серебра. В калориметрическую ячейку помещалась аликвота 35.46 мл раствора, содержащего  $\text{AgClO}_4$  с концентрацией 0.07581 моль  $\text{л}^{-1}$  и фоновый электролит. В запаянной стеклянной ампуле находился раствор  $\text{NicNH}_2$  с концентрацией 0.1283–0.5324 моль  $\text{кг}^{-1}$  и фоновый электролит. Измерения проводились при ионной силе 0.25 ( $\text{NaClO}_4$ ) и температуре  $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ .

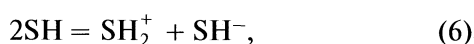
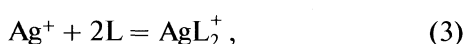
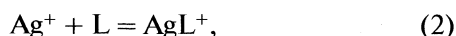
Калориметрическая установка практически не отличалась от описанной в работах [5, 6]. Основные элементы калориметра: калориметрическая ячейка, система термостатирования, блок измерения температуры, тока и времени калибровки. Калориметрическая ячейка состояла из следующих конструктивных элементов: реакционный стакан, безиндукционный калибровочный нагреватель стержневого типа, термистор, пропеллерная мешалка с ампулодержателем; латунная оболочка, в которую помещается реакционный стакан. Сравнительным методом измерялось количество тепла каждого калориметрического опыта (главный период) [7]. Затем проводилась калибровка по току (конечный период).

Надежность работы калориметрической установки была подтверждена результатами ее калибровки по энтальпии растворения  $\text{KCl}$  в воде и энтальпиям нейтрализации сильной кислоты сильным основанием при 298.15 К. Результаты

калибровки калориметра по теплоте растворения KCl в воде в интервале масс навесок хлорида калия 0.0599–0.1115 г показали среднее значение  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 17.226 \pm 0.055$  кДж моль<sup>-1</sup>. Эта величина хорошо согласуется со значением  $17.243 \pm 0.018$  кДж моль<sup>-1</sup> [8]. Для измерения теплового эффекта процесса смешения гидроксида натрия с хлорной кислотой в реакционный стакан помещали 0.00818 М водный раствор NaOH, а в ампулу – 0.57660 М HClO<sub>4</sub>. Полученное значение энтальпии процесса ионизации воды  $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}H^\circ = -55.78 \pm 0.17$  кДж моль<sup>-1</sup> хорошо согласуется с литературным ( $-55.798 \pm 0.075$  кДж моль<sup>-1</sup> [9]).

Никотинамид (Merck) квалификации “ос. ч.” применялся без предварительной очистки. Перхлорат серебра синтезирован путем добавления разбавленной хлорной кислоты (“ч.”) к карбонату серебра, который был получен при смешении водных растворов нитрата серебра (“ч. д. а.”) и карбоната натрия (“х. ч.”). Концентрация Ag<sup>+</sup> определялась по методу Мора и потенциометрическим титрованием с ионоселективным серебряным электродом. Перхлорат натрия марки “ч.” очищался двукратной перекристаллизацией и высушивался при 90°C до постоянной массы. Этанол (“ректификат”) очищался перегонкой при атмосферном давлении. Содержание воды в этаноле (5.76 мас. %) контролировалось гравиметрически и учитывалось при приготовлении растворов.

Подбор оптимальных концентрационных условий был осуществлен в результате математического планирования эксперимента в рамках программы RRSU [10]. При расчете учитывались процессы:



где L – никотинамид, S – этанол.

В суммарный тепловой эффект смешения ( $q_{\text{mix}}$ ) растворов никотинамида и перхлората серебра входят следующие слагаемые:

$$q_{\text{mix}} = q_{\text{comp}} + q_{\text{ac/bas}} + q_{\text{dil}},$$

где  $q_{\text{comp}}$  – тепловой эффект реакции комплексообразования,  $q_{\text{ac/bas}}$  – тепловой эффект кислотно-основных равновесий (1), (4), (5)  $q_{\text{dil}}$  – суммарный тепловой эффект разведения раствора лиганда.

Расчет распределения частиц в реакционной системе в интервале рабочих концентраций реагентов показал отсутствие в системе гидроксокомплексов (AgOH) и протонированных частиц лиганда (LH<sup>+</sup>) в интервале рабочих концентраций реагентов:  $c^\circ(\text{Ag}^+) = 0.01478\text{--}0.00752$  моль л<sup>-1</sup>,  $c^\circ(\text{L}) = 9.555 \times 10^{-4}\text{--}9.555 \times 10^{-2}$  моль кг<sup>-1</sup>. Выход бикомплекса (AgL<sub>2</sub><sup>+</sup>) в выбранных концентрационных условиях не превышал 5% от общей концентрации Ag<sup>+</sup>. Кроме расчетов по программе RRSU были проведены вычисления тепловых эффектов изучаемых реакций комплексообразования с помощью программы HEAT [11]. Эти расчеты показали, что величины энтальпии образования моно- и бикомплексов коррелируют между собой (коэффициент корреляции 0.998). Таким образом, невозможно с приемлемой точностью рассчитать одновременно величины тепловых эффектов образования моно- и бикомплексов. Поэтому в условиях минимального выхода бикомплекса тепловой эффект полностью относили к образованию монолигандного комплекса.

$$\Delta_r H = (q_{\text{mix}} - q_{\text{dil}})/\alpha,$$

где  $\alpha$  – доля комплекса [AgL<sup>+</sup>].

В табл. 1 представлен первичный экспериментально-расчетный материал. Взвешивание проводилось на весах ВЛР-200, погрешность взвешивания составляла 0.25 мг. Погрешности энтальпий реакций комплексообразования, приведенных в табл. 2, представляли собой доверительный интервал критерия Стьюдента при коэффициенте надежности 0.95.

Представленные в табл. 2 значения энтальпий комплексообразования никотинамида с ионами Ag<sup>+</sup> приняты за стандартные на основании уравнения Девис для изозарядного процесса [12], что оправдывает его применение в рамках настоящей работы. В [13, 14] также было показано, что изозарядный процесс образования комплекса никотинамида с ионами Cu<sup>2+</sup> практически не зависит от ионной силы раствора в диапазоне концентраций NaClO<sub>4</sub> от 0.00 до 0.25 моль л<sup>-1</sup>; изменение энтальпии при фиксированной ионной силе отличается от  $\Delta H^\circ$  на ~0.5 кДж моль<sup>-1</sup>, что находится в пределах погрешности измерения энтальпий комплексообразования ( $\pm 0.7$  кДж моль<sup>-1</sup>).

Значения энергий Гиббса реакции комплексообразования были рассчитаны нами ранее на основе данных о константах комплексообразования ионов серебра (I) с никотинамидом [15]. На осно-

**Таблица 1.** Расчет энтальпии реакции комплексообразования ионов  $\text{Ag}^+$  с никотинамидом в воде и ее смесях с этанолом при 298.15 К (кДж моль $^{-1}$ )

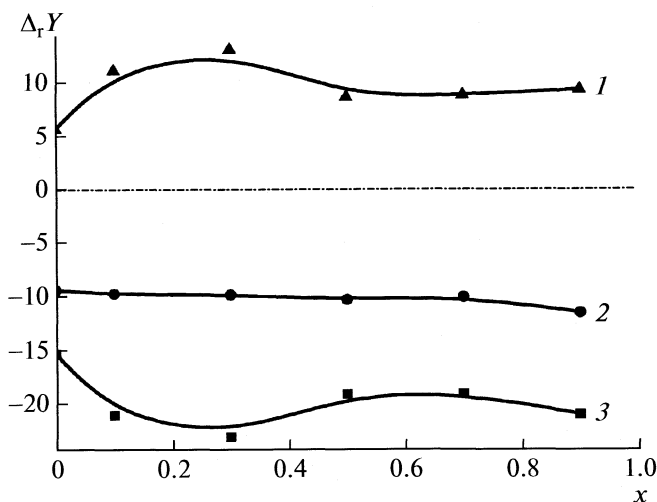
| $m$ , г   | $c(\text{Ag}^+)$ , моль л $^{-1}$ | $c(\text{NicNH}_2)$ , моль кг $^{-1}$ | $-q$ , Дж | $\alpha$ , % | $-\Delta_{\text{comp}}H$ | $-\Delta_rH^\circ$ |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------|--------------|--------------------------|--------------------|
| $x = 0$   |                                   |                                       |           |              |                          |                    |
| 0.4007    | 0.07579                           | 0.47732                               | 2.0437    | 82           | 12.47                    | 15.21              |
| 0.4015    | 0.07578                           | 0.43647                               | 2.0269    | 73           | 11.59                    | 15.89              |
| 0.3837    | 0.07579                           | 0.43594                               | 1.5000    | 73           | 11.22                    | 15.37              |
| 0.3000    | 0.14950                           | 0.74330                               | 3.7166    | 74           | 11.46                    | 15.49              |
| $x = 0.1$ |                                   |                                       |           |              |                          |                    |
| 0.3007    | 0.07581                           | 0.45588                               | 2.2506    | 76           | 16.45                    | 21.64              |
| 0.2993    | 0.07581                           | 0.45588                               | 2.2182    | 76           | 16.25                    | 21.38              |
| 0.2999    | 0.07581                           | 0.45588                               | 2.2438    | 76           | 16.44                    | 21.63              |
| 0.3004    | 0.07581                           | 0.45588                               | 2.2518    | 76           | 16.48                    | 21.68              |
| $x = 0.3$ |                                   |                                       |           |              |                          |                    |
| 0.3005    | 0.07581                           | 0.45672                               | 2.4722    | 77           | 18.09                    | 23.49              |
| 0.3000    | 0.07581                           | 0.45672                               | 2.4527    | 77           | 17.97                    | 23.34              |
| 0.3022    | 0.07581                           | 0.45672                               | 2.5348    | 77           | 18.44                    | 23.95              |
| 0.2999    | 0.07581                           | 0.45672                               | 2.5200    | 77           | 18.47                    | 23.99              |
| $x = 0.5$ |                                   |                                       |           |              |                          |                    |
| 0.2997    | 0.07579                           | 0.49923                               | 2.2831    | 78           | 15.26                    | 19.57              |
| 0.3017    | 0.07579                           | 0.49923                               | 2.2971    | 78           | 15.25                    | 19.55              |
| 0.3010    | 0.07581                           | 0.49923                               | 2.2847    | 78           | 15.21                    | 19.50              |
| 0.3008    | 0.07581                           | 0.49923                               | 2.1991    | 78           | 14.64                    | 18.78              |
| $x = 0.7$ |                                   |                                       |           |              |                          |                    |
| 0.4967    | 0.07579                           | 0.51645                               | 3.2403    | 74           | 14.91                    | 20.15              |
| 0.4063    | 0.07579                           | 0.51645                               | 3.0889    | 75           | 15.39                    | 20.53              |
| 0.3571    | 0.07579                           | 0.51401                               | 2.7424    | 76           | 14.93                    | 19.65              |
| 0.2996    | 0.07579                           | 0.51401                               | 2.3242    | 77           | 15.08                    | 19.59              |
| 0.3003    | 0.07579                           | 0.51401                               | 2.3143    | 78           | 15.01                    | 19.24              |
| $x = 0.9$ |                                   |                                       |           |              |                          |                    |
| 0.5020    | 0.07639                           | 0.42186                               | 3.2579    | 72           | 15.3                     | 21.25              |
| 0.2953    | 0.07579                           | 0.52798                               | 2.5436    | 75           | 16.22                    | 21.65              |
| 0.3008    | 0.07580                           | 0.52893                               | 2.5723    | 75           | 16.13                    | 21.51              |
| 0.2941    | 0.07579                           | 0.52798                               | 2.4514    | 75           | 15.71                    | 20.94              |
| 0.3015    | 0.07580                           | 0.52893                               | 2.4859    | 75           | 15.56                    | 20.75              |

Обозначения:  $x$  – мол. доли этанола,  $m$  – масса навески  $\text{NicNH}_2$ ;  $c(\text{Ag}^+)$  и  $c(\text{NicNH}_2)$  – начальные концентрации;  $\Delta_{\text{comp}}H$  – энтальпия реакции образования монокомплекса, равная разности энтальпии смешения растворов  $\text{AgClO}_4$  и  $\text{NicNH}_2$  и энтальпии разведения раствора лиганда;  $\alpha = [\text{AgNicNH}_2^+]/[\text{NicNH}_2]$  – доля образующегося монокомплекса;  $q$  – величина измеряемого теплового эффекта.

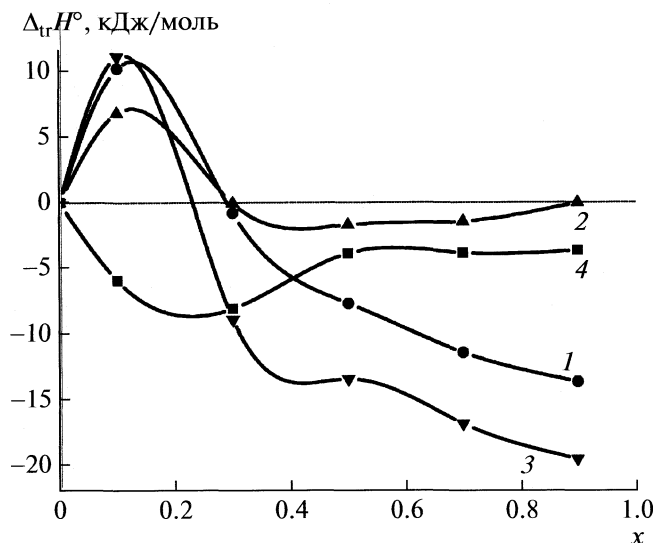
**Таблица 2.** Термодинамические характеристики процесса комплексообразования серебра (I) с никотинамидом в водно-спиртовом растворителе при 298.15 К (кДж моль $^{-1}$ )

| $x$ | $-\Delta_rG^\circ$ | $-\Delta_rH^\circ$ | $-\Delta_rS^\circ$ | $x$ | $-\Delta_rG^\circ$ | $-\Delta_rH^\circ$ | $-\Delta_rS^\circ$ |
|-----|--------------------|--------------------|--------------------|-----|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0.0 | $9.53 \pm 0.01$    | $15.62 \pm 0.80$   | $6.09 \pm 0.80$    | 0.5 | $10.45 \pm 0.01$   | $19.54 \pm 0.76$   | $9.09 \pm 0.76$    |
| 0.1 | $9.88 \pm 0.02$    | $21.58 \pm 0.70$   | $11.70 \pm 0.70$   | 0.7 | $10.22 \pm 0.02$   | $19.49 \pm 0.81$   | $9.27 \pm 0.81$    |
| 0.3 | $9.99 \pm 0.01$    | $23.69 \pm 0.90$   | $13.70 \pm 0.90$   | 0.9 | $11.70 \pm 0.01$   | $21.47 \pm 0.74$   | $9.77 \pm 0.74$    |





**Рис. 1.** Зависимости термодинамических характеристик реакции комплексообразования  $\text{NiCNH}_2$  с ионами  $\text{Ag}^+$  от состава водно-спиртового растворителя: 1 –  $[-T\Delta_r S]$ ,  $\text{kJ/mol}$ ; 2 –  $\Delta_r G$ ,  $\text{kJ/mol}$ ; 3 –  $\Delta_r H$ ,  $\text{kJ/mol}$ ;  $x$  – мол. доли этанола.



**Рис. 2.** Энтальпии переноса: 1 – иона  $\text{Ag}^+$  [10], 2 – никотинамида [11], 3 – комплексного катиона  $\text{AgNiCNH}_2^+$ , 4 – реакции комплексообразования из воды в ее смеси с этанолом.

ве данных об энергии Гиббса и энтальпии изучаемой реакции комплексообразования были рассчитаны энтропии процесса по уравнению Гиббса–Гельмгольца.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 видно, что при увеличении концентрации этанола происходит стабилизация комплексов, образованных никотинамидом и ионом серебра(I). Изменение энтальпийных и энтропийных составляющих немонотонно. Наблюдается увеличение экзотермичности реакции в области концентраций этанола 0–0.3 мол. доли. При средних концентрациях органической составляющей, величины  $\Delta H$  в пределах погрешности определения не изменяются. Наконец, вновь отмечается рост экзотермичности при  $x = 0.9$ . Энтальпийная составляющая энергии Гиббса реакции по абсолютной величине превышает энтропийную во всей области составов смешанного растворителя.

Для более детального понимания процесса координации металлом молекул лиганда при постоянном изменении состава окружающей среды необходимо рассмотреть изменения сольватационных характеристик всех участников химического равновесия. На рис. 2 представлены зависимости энтальпий переноса реакции и реагентов с привлечением литературных данных об  $\Delta_{tr}H^\circ(\text{Ag}^+)$  [16],  $\Delta_{tr}H^\circ(\text{L})$  [17] и рассчитанных  $\Delta_{tr}H^\circ(\text{AgL}^+)$ . Как видим, увеличение экзотермичности энтальпийной составляющей процесса комплексообразования в об-

ласти составов растворителя вода–EtOH  $0.0 < x < 0.3$  обусловлено эндотермической функцией переноса лиганда при значительной компенсации величин  $\Delta_{tr}H^\circ(\text{Ag}^+)$  и  $\Delta_{tr}H^\circ(\text{AgL}^+)$ . Относительное постоянство значений энтальпии реакции при дальнейшем увеличении концентрации этанола связано с постоянством различий в сольватации  $\text{Ag}^+$  и  $\text{AgL}^+$  при “нулевом” сольватационном вкладе лиганда.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тенцова А.И., Ажгихин И.С. Лекарственная форма и терапевтическая эффективность лекарств. М.: Медицина, 1974. 309 с.
2. Буду Г.В., Тхоряк А.П. // Журн. неорганической химии. 1980. Т. 25. № 4. С. 1006.
3. Шарнин В.А., Гжейдзяк А., Олейничак Б. и др. // Координационная химия. 1998. Т. 24. № 10. С. 776.
4. Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1224.
5. Перельгин И.С., Кимтис Л.Л., Чижик В.В. и др. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. М.: Наука, 1995. 380 с.
6. Семеновский С.В., Крестов Г.А., Кобенин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. № 8. С. 1257.
7. Ионников А.А., Васильев В.П. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 8. С. 1940.
8. Kilday M.V. // J. Research NBS. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
9. Vanderzee C.E., Swanson J.A. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 12. P. 2608.

10. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
11. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорг. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
12. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов: Учеб. пособие. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
13. *Курьшева А.С.* Термодинамика комплексообразования меди (II) с никотинамидом и кислотно-основных равновесий лиганда в водно-органических растворителях: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2004. 127 с.
14. *Курьшева А.С., Леденков С.Ф., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1417.
15. *Зевакин М.А., Федорова А.Д., Шарнин В.А., Душина С.В.* // Журн. неорг. химии. 2006. Т. 51. № 3. С. 543.
16. *Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2773.
17. *Курьшева А.С., Шарнин В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 229.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 533.1

**РАСЧЕТ ВТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ  
ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ПО  
УРАВНЕНИЮ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА**

© 2010 г. А. В. Троценко

*Одесская государственная академия холода*

*E-mail: trotalex@rambler.ru*

Поступила в редакцию 10.03.2009 г.

Аналитически исследованы в критической точке вторые производные, обратные производным, входящим в известные наборы критических условий. Показано, что все они в критической точке принимают бесконечные значения. Численными методами выявлены характерные особенности разрыва некоторых из этих производных в критическом состоянии. Показано, что полученные выводы справедливы для любой модели единого уравнения состояния чистого вещества.

Одна из нерешенных проблем термодинамики критической точки чистого вещества состоит в определении значений вторых производных, обратных к производным этого же порядка и входящих в наборы критических условий [1]. Прежде всего это касается производной  $(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c$ , обратной к критическому условию

$$(\partial^2 p / \partial v^2)_T^c = 0. \quad (1)$$

В записанных выше выражениях символы  $p$ ,  $v$  и  $T$  обозначают соответственно давление, удельный объем и температуру. В этих выражениях и в дальнейшем верхний или нижний индекс “с” будет относиться рассматриваемое свойство к критическому состоянию.

Между данными производными существует известная аналитическая зависимость

$$(\partial^2 v / \partial p^2)_T = -(\partial^2 p / \partial v^2)_T (\partial v / \partial p)_T^3,$$

которая приводится к виду

$$(\partial^2 v / \partial p^2)_T = -\frac{(\partial^2 p / \partial v^2)_T}{(\partial p / \partial v)_T^3}. \quad (2)$$

Как следует из равенства (1) и другого критического условия

$$(\partial p / \partial v)_T^c = 0, \quad (3)$$

правая часть выражения (2) в критической точке имеет неопределенность вида 0/0.

В работе [1] предпринята попытка раскрыть эту неопределенность, распространив на критическую точку значение производной  $(\partial^2 v / \partial p^2)_T$ , которое имеет место на линии перегибов изотерм в окрестности данной точки. В результате в [1] фактически постулируется равенство

$$(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c = 0. \quad (4)$$

Далее приводится аналитический способ вычисления анализируемой неопределенности, основанный на использовании соотношения (2) и раскрытых неопределенных форм в критической точке [2, 3].

Выражение (2), записанное после умножения числителя и знаменателя дроби в правой части на изобарную теплоемкость  $c_p$ , примет для критической точки следующий вид

$$(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c = -\frac{c_p^c (\partial^2 p / \partial v^2)_T^c}{c_p^c [(\partial p / \partial v)_T^c]^3}. \quad (5)$$

Как показано в работе [2], для критического состояния имеет место соотношение

$$c_p^c (\partial^2 p / \partial v^2)_T^c \rightarrow \infty. \quad (6)$$

Для анализа знаменателя в правой части равенства (5) можно воспользоваться выражением, полученным в работе [3]

$$c_p^c (\partial p / \partial v)_T^c = -T_c [(\partial p / \partial T)_v^c]^2. \quad (7)$$

Производная  $(\partial p / \partial T)_v^c$ , характеризующая наклон кривой упругости в критической точке, в соответствии с допущением, принятым при раскрытии всех неопределенных форм [2–4], является конечной величиной. По этой причине выражение в правой части (7) следует рассматривать как отрицательную конечную величину. Умножив обе части равенства (7) на  $[(\partial p / \partial v)_T^c]^2$  и учитывая условие (3), нетрудно получить

$$c_p^c [(\partial p / \partial v)_T^c]^3 = -0. \quad (8)$$

Знак минус в правой части (8) необходимо сохранить для корректного раскрытия анализируемой неопределенности.

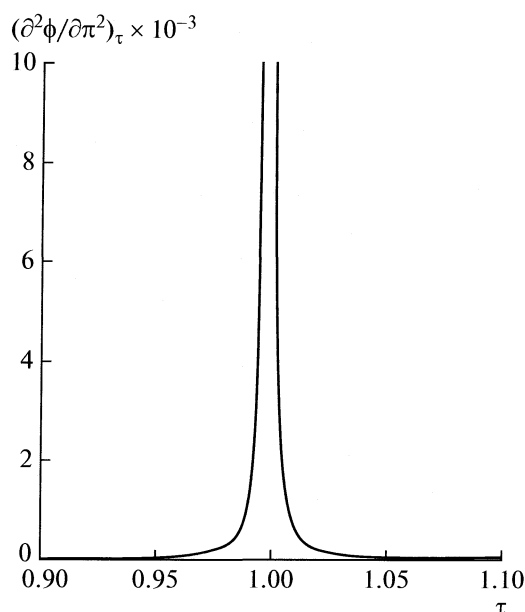


Рис. 1. Зависимость приведенной второй производной от объема по давлению на критической изохоре ван-дер-ваальсовского вещества.

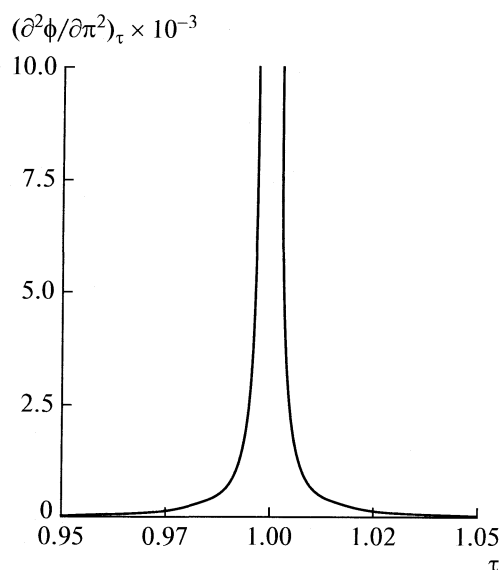


Рис. 2. Зависимость приведенной второй производной от объема по давлению в околкритической области азота.

Подстановка соотношений (6) и (8) в равенство (5) приводит к выражению

$$(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c = \infty. \quad (9)$$

Имеющееся противоречие между равенствами (4) и (9) может быть разрешено с помощью вычислений этой производной с использованием конкретной модели единого уравнения состояния, описывающего гомогенные и гетерогенные области термодинамической поверхности, включая критическую точку. При этом необходимо иметь в виду, что выражения (4) и (9) должны быть справедливыми для любого единого уравнения состояния. Наиболее предпочтительными для теста представляются кубические уравнения состояния, которые дают возможность обеспечить совпадение принятых (значений, использованных при создании единых уравнений состояния) и расчетных (вычисленных из критических условий) параметров критической точки.

На рис. 1 представлены результаты расчетов анализируемой производной, выполненные по уравнению Ван-дер-Ваальса в приведенной форме

$$\pi = 8\tau / (3\phi - 1) - 3/\phi^2,$$

где  $\pi = p/p_c$ ,  $\phi = v/v_c$ ,  $\tau = T/T_c$  — соответственно приведенные к критическим параметрам значения давления, объема и температуры. Вычисления проводились с использованием формулы (2).

Расчеты производной  $(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c$  на других видах единого уравнения состояния связаны с определенными сложностями, обусловленными тем обстоятельством, что их расчетные критические

параметры отличаются от принятых. Кроме того, расчетные критические параметры, являясь решением нелинейной системы алгебраических уравнений, состоящей из выражений (1), (3) и равенства

$$p_c - p(v_c, T_c) = 0,$$

представляют собой иррациональные числа. Таким образом, для многоконстантных единых уравнений состояния нахождение производной  $(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c$  связано с дополнительными задачами вычисления расчетных величин  $p_c$ ,  $v_c$ ,  $T_c$ , а также определения степени точности этих величин. Последняя задача возникает из вида представленной на рис. 1 функции, резко меняющейся в узкой околкритической области.

Поскольку основной целью данного исследования является установление характера изменения производной  $(\partial^2 v / \partial p^2)_T$  в районе критической точки, то это можно выполнить для надежных многоконстантных единых уравнений состояния, у которых близки расчетные и принятые критические параметры. К таковым относятся фундаментальные уравнения состояния [5]. Результаты проведенных по этому уравнению состояния вычислений изображены на рис. 2.

Из рис. 1 и 2 следует, что в критической точке производная  $(\partial^2 v / \partial p^2)_T$  стремится к бесконечному значению. Необходимо подчеркнуть, что эта производная является функцией состояния. Поэтому, в принципе, безразлично, каким образом (по какой изолинии) проводить ее исследование в

конкретной точке термодинамической поверхности. Учитывая обоснованность выполненного в данной работе анализа значения производной  $(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c$ , подтвержденного численным примером, можно принять, что в критической точке любого чистого вещества и любой модели единого уравнения состояния имеет место соотношение (9). Исходя из выражения (9) и установленной эквивалентности различных наборов критических условий [4], можно исследовать значения для других обратных вторых производных, входящих в эти наборы.

Выражение для обратной второй производной  $(\partial^2 v / \partial T^2)_p^c$  вытекает из раскрытой неопределенности [4]

$$\frac{(\partial^2 v / \partial T^2)_p^c}{(\partial^2 v / \partial p^2)_p^c} = [(\partial p / \partial T)_v^c]^2. \quad (10)$$

Так как правая часть равенства (10) является положительной конечной величиной, то оно имеет место при

$$(\partial^2 v / \partial T^2)_p^c = +\infty. \quad (11)$$

Значение  $(\partial^2 v / \partial T^2)_p^c$ , записанное из общего соотношения между частными производными

$$(\partial^2 v / \partial T^2)_p = -\frac{(\partial^2 T / \partial v^2)_p}{(\partial T / \partial v)_p^3}, \quad (12)$$

может быть представлено в виде

$$(\partial^2 v / \partial T^2)_p = -\frac{c_p(\partial^2 T / \partial v^2)_p}{c_p(\partial T / \partial v)_p^3}. \quad (13)$$

В работе [2] получено выражение для числителя дроби в правой части (13), представляющего собой в критической точке неопределенность вида  $\infty/0$ ,

$$c_p^c(\partial^2 T / \partial v^2)_p^c = \infty. \quad (14)$$

Из этой же работы известно значение другой неопределенности того же вида

$$c_p^c(\partial T / \partial v)_p^c = T_c(\partial p / \partial T)_v^c. \quad (15)$$

Умножая обе части равенства (15) на  $[(\partial T / \partial v)_p^c]^2$  и имея в виду критическое условие

$$(\partial T / \partial v)_p^c = 0,$$

нетрудно получить

$$c_p^c[(\partial T / \partial v)_p^c]^3 = 0. \quad (16)$$

Подстановка соотношений (14) и (16) в выражение (13) приводит к следующему результату для критического состояния

$$(\partial^2 v / \partial T^2)_p = -\infty, \quad (17)$$

который находится в противоречии со значением, приведенным в выражении (11).

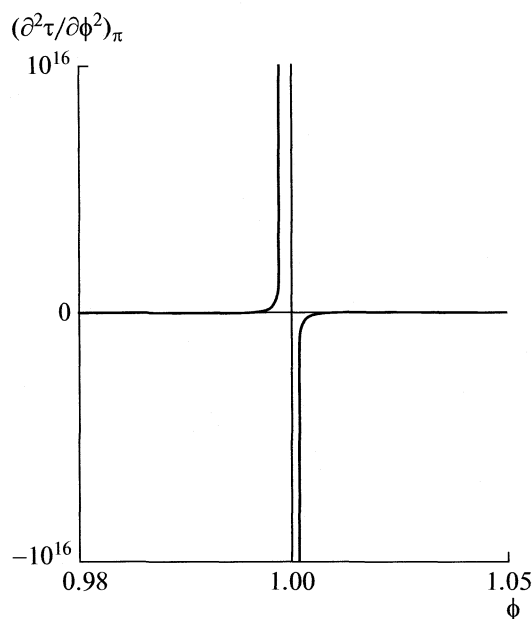


Рис. 3. Зависимость приведенной второй производной от температуры по объему на критической изобаре ван-дер-ваальсовского вещества.

Разрешение данного противоречия следует из численных результатов по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, изображенных в графической форме на рис. 3. Из этого графика видно, что функция  $(\partial^2 v / \partial T^2)_p$  имеет в критической точке разрыв II рода с бесконечным скачком.

Ни одно из известных единых уравнений состояния не выражено аналитической зависимостью  $v = v(p, T)$ . Поэтому не представляется возможным традиционный подход к исследованию свойств производной  $(\partial^2 v / \partial T^2)_p$ . Выполненный выше ее анализ основан на использовании раскрытых неопределенных форм для критического состояния чистого вещества. По этим причинам вполне правомерно допущения о том, что выражение (11) отражает особенность производной  $(\partial^2 v / \partial T^2)_p$  при  $T_c - 0$ , а выражение (17) – при  $T_c + 0$ .

Установление особенностей других вторых обратных производных, входящих в наборы критических условий, может быть осуществлено на базе раскрытых неопределенных форм, приведенных в работе [4],

$$\frac{(\partial^2 p / \partial v^2)_T^c}{(\partial^2 p / \partial h^2)_T^c} = T_c^2 [(\partial p / \partial T)_v^c]^2, \quad (18)$$

$$\frac{(\partial^2 p / \partial v^2)_T^c}{(\partial^2 p / \partial s^2)_T^c} = [(\partial p / \partial T)_v^c]^2, \quad (19)$$

$$\frac{(\partial^2 p / \partial h^2)_T^c}{(\partial^2 T / \partial h^2)_p^c} = -(\partial p / \partial T)_v^c, \quad (20)$$

$$\frac{(\partial^2 p / \partial s^2)_T^c}{(\partial^2 T / \partial s^2)_p^c} = -(\partial p / \partial T)_v^c, \quad (21)$$

где  $h$  и  $s$  – соответственно мольные (удельные) значения энтальпии и энтропии.

Исходя из зависимостей, подобных (2), выражение для отношения обратных вторых производных, входящих в дробь правой части (18), имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{(\partial^2 v / \partial p^2)_T}{(\partial^2 h / \partial p^2)_T} &= \frac{(\partial^2 p / \partial v^2)_T (\partial v / \partial p)_T^3}{(\partial^2 p / \partial h^2)_T (\partial h / \partial p)_T^3} = \\ &= \frac{(\partial^2 p / \partial v^2)_T (\partial v / \partial h)^3}{(\partial^2 p / \partial h^2)_T} \end{aligned} \quad (22)$$

С использованием дифференциального соотношения термодинамики

$$(\partial h / \partial v)_T = T(\partial p / \partial T)_v + v(\partial p / \partial v)_T$$

совместно с условием (3) и равенством (18) выражение (22) для критической точки преобразуется к виду

$$\frac{(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c}{(\partial^2 h / \partial p^2)_T^c} = \frac{(\partial T / \partial p)_v^c}{T_c}. \quad (23)$$

Аналогичным образом получается соотношение для вторых производных, обратных производным, входящих в левую часть равенства (19),

$$\frac{(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c}{(\partial^2 s / \partial p^2)_T^c} = (\partial T / \partial p)_v^c. \quad (24)$$

Перемножая одноименные части равенств (18) и (20), имеем

$$\frac{(\partial^2 p / \partial v^2)_T^c}{(\partial^2 T / \partial h^2)_p^c} = -T_c^2 [(\partial p / \partial T)_v^c]^3. \quad (25)$$

Выражение для отношения вторых производных, обратных производным, входящих в левую часть равенства (25), записывается как

$$\frac{(\partial^2 v / \partial p^2)_T}{(\partial^2 h / \partial T^2)_p} = \frac{(\partial^2 p / \partial v^2)_T (\partial v / \partial p)_T^3}{(\partial^2 T / \partial h^2)_p (\partial h / \partial T)_p^3}. \quad (26)$$

Соотношение (26) с учетом определения изобарной теплоемкости

$$c_p = (\partial h / \partial T)_p$$

трансформируется в

$$\frac{(\partial^2 v / \partial p^2)_T}{(\partial^2 h / \partial T^2)_p} = \frac{(\partial^2 p / \partial v^2)_T}{(\partial^2 T / \partial h^2)_p} \frac{1}{[c_p (\partial p / \partial v)_T]^3}.$$

Для критического состояния последнее выражение с использованием равенства (25) и полученной в работе [3] зависимости

$$c_p^c (\partial p / \partial v)_T^c = -T_c [(\partial p / \partial T)_v^c]^2$$

после несложных преобразований приобретает окончательный вид

$$\frac{(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c}{(\partial^2 h / \partial T^2)_p^c} = \frac{1}{T_c [(\partial p / \partial T)_v^c]^3}. \quad (27)$$

После умножения одноименных частей равенств (19) и (21) получим

$$\frac{(\partial^2 p / \partial v^2)_T^c}{(\partial^2 T / \partial s^2)_p^c} = -[(\partial p / \partial T)_v^c]^3. \quad (28)$$

Применяя к обратным, входящим в левую часть равенства (28) производным, преобразования, аналогичные полученным при выводе выражения (27), имеем

$$\frac{(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c}{(\partial^2 s / \partial T^2)_p^c} = \frac{1}{[(\partial p / \partial T)_v^c]^3}. \quad (29)$$

Из анализа соотношений (23), (25), (27), (29) с учетом равенства (9) следует, что производные, входящие в знаменатели этих соотношений, принимают в критической точке бесконечные значения. При этом остается открытым вопрос о соответствии характера разрыва данных производных в критическом состоянии какому-либо из графиков, приведенных на рис. 1 или 3. Данный вопрос обусловлен невозможностью получения аналитических зависимостей  $T(p, h)$ ,  $h(p, T)$ ,  $T(p, s)$ ,  $s(p, T)$  из существующих единых уравнений состояния, а также сложностью реализации численных методов для исследования вторых производных этих производных в околоскритической области.

Таким образом, все обратные вторым производным, входящим в известные наборы критических условий, функции принимают в критической точке чистого вещества бесконечные значения. Этот вывод получен аналитически, используя дифференциальные соотношения термодинамики и раскрытые неопределенные формы. Поэтому он может быть распространен на любую модель единого уравнения состояния. Известные соотношения, справедливые в окрестности критической точки, могут не выполняться в самой этой точке. В частности, это касается производной  $(\partial^2 v / \partial p^2)_T^c$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. 2-е изд., перераб. М.: Высш. школа, 1991. С. 224.
2. Троценко А.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1070.
3. Троценко А.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 586.
4. Троценко А.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 800.
5. Span R., Wagner W. // Int. J. Thermophys. 2003. V. 24. № 1. P. 41.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.979.733

### ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ *бис*-(АЦЕТАТО)(5,10,15,20- ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНАТО)ЦИРКОНИЯ(IV) С ПИРИДИНОМ И ИМИДАЗОЛОМ

© 2010 г. Е. Ю. Тюляева, Т. Н. Ломова

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

Поступила в редакцию 07.04.2009 г.

Методами УФ-видимой и ИК-спектроскопии исследованы равновесия и скорости ступенчатых реакций образования супрамолекулярных комплексов *бис*-(ацетато)(5,10,15,20-тетрафенилпорфина-то)циркония(IV)  $(AcO)_2ZrTPP$  с биоактивными основаниями: пиридином (Py) и имидазолом (Im) в толуоле. Обоснован ступенчатый стехиометрический механизм, включающий обратимую координацию одновременно двух молекул Py ( $K_1 = 1.8 \times 10^8 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ ), равновесие вытеснения двух ионов  $AcO^-$  во внешнюю координационную сферу с ростом концентрации полярного компонента смешанного растворителя ( $K_2 = 2.4$ ), координацию третьей и четвертой молекул пиридина в одну стадию с образованием  $[(Py)_4ZrTPP]^{2+} \cdot 2(AcO)^-$  ( $K_3 = 2.8 \times 10^4 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ ). Установлено, что спектрофотометрическое титрование оказывается чувствительным к двухступенчатому  $\pi$ - $\pi$ -комплексобразованию  $[(Py)_4ZrTPP]^{2+} \cdot 2(AcO)^-$  с молекулами Py ( $K_4 = 29 \text{ л}/\text{моль}$  и  $K_5 = 1.8 \text{ л}/\text{моль}$ ). Показано, что более сильное основание Im взаимодействует с  $(AcO)_2ZrTPP$  необратимо. Изучены термодинамические и оптические свойства  $(AcO)_2ZrTPP$ , необходимые в использовании комплекса для детектирования биоактивных оснований.

Ароматическая  $\pi$ -система металлопорфиринов (MP) и металлфталоцианинов (MPC) обеспечивает богатство химических превращений и, как следствие, широкий спектр применения этих соединений в качестве материалов для полупроводниковых устройств, фотогальванических и солнечных батарей, технических катализаторов. Интересной областью использования является создание селективных оптохимических газовых сенсоров. Последние могут быть использованы для определения летучих органических веществ (VOCs) и биоактивных оснований в пищевой промышленности [1, 2], медицине и фармации [3, 4]. Основой большинства способов использования являются реакции на координационном центре макроциклических молекул, в частности реакции дополнительной координации малых органических оснований. Большое количество работ посвящено изучению реакций образования супрамолекул оснований с комплексами двух- и трехзарядных металлов с порфириновыми и фталоцианиновыми лигандами [5–8]. Для металлопорфиринов с формальным зарядом атома металла +3 и выше ( $X_{n-2}MP$ ) наряду с этим исследованы реакции замещения лигандов  $X^-$  в смешанных координационных сферах [9–16]. Наши предварительные исследования [17] показали, что реакции образования супрамолекул MP с молекулами оснований путем реакции замещения катастрофически зависят от природы X. В

продолжение исследований в настоящей работе изучены реакции *бис*-(ацетато)(5,10,15,20-тетрафенилпорфина-то)циркония(IV)  $(AcO)_2ZrTPP$  с органическими N-основаниями пиридином (Py) и имидазолом (Im) в толуоле.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ<sup>1</sup>

*Бис*-(ацетато)(5,10,15,20-тетрафенилпорфина-то)цирконий(IV),  $(AcO)_2ZrTPP$  синтезировали реакцией  $H_2TPP$  и  $ZrOCl_2$  в мольном соотношении 1 : 5 в кипящем феноле в течение 40 ч. Прохождение реакции наблюдали по электронному спектру поглощения (ЭСП) реакционной смеси. По окончании комплексобразования реакционную смесь экстрагировали в хлороформ. Раствор продуктов в  $CHCl_3$  многократно промывали теплой водой для удаления фенола, концентрировали, частично отгоняя растворитель, и хроматографировали на колонке с  $Al_2O_3$  (II степень активности по Брокману) с использованием хлороформа. Наблюдалась две зоны: подвижную зону некоординированного  $H_2TPP$  (зона 1) и адсорбирующуюся в верхней части колонки зону продукта. Последняя при замене элюента на смесь  $CHCl_3$  :  $C_2H_5OH$  в объемном соотношении 2 : 1 разделялась на слабо

<sup>1</sup> Эксперимент выполнен совместно с С.Е. Бачуровой, ВХК РАН.

Пример расчета констант равновесия ( $K_1$ ) и скорости ( $k_{эф1}$ ) реакции бис-ацетат(тетрафенилпорфинато)циркония(IV) с пиридином и имидазолом ( $T = 298$  К)

| $c_{Py} \times 10^5$<br>моль/л | $A_p$  | $K_1 \times 10^{-8}$ | $\tau$ , мин                          | $A_p$<br>(419 нм) | $k_{эф1} \times 10^5$ |
|--------------------------------|--------|----------------------|---------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Равновесие на первой стадии    |        |                      | $c_{Py} = 1.02 \times 10^{-2}$ моль/л |                   |                       |
| 0                              | 1.3323 |                      | 0                                     | 1.161             |                       |
| 3.33                           | 1.3033 | 1.84                 | 10                                    | 1.142             | 4.1                   |
| 4.96                           | 1.232  | 2.15                 | 20                                    | 1.118             | 4.4                   |
| 8.27                           | 1.1478 | 1.72                 | 30                                    | 1.096             | 4.6                   |
| 9.92                           | 1.1321 | 1.37                 | 40                                    | 1.072             | 4.8                   |
| 13.2                           | 1.0705 | 1.41                 | 50                                    | 1.047             | 4.9                   |
| 14.9                           | 1.0342 | 1.69                 | 70                                    | 1.001             | 4.8                   |
| 16.5                           | 1.0088 | 1.99                 | 90                                    | 0.957             | 5.1                   |
|                                |        |                      | $\infty$                              | 0.344             |                       |

Примечание. Величина  $(K_1 \pm \delta K_1) \times 10^{-8} = 1.8 \pm 0.3$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>,  $(k_{эф1} \pm \delta k_{эф1}) \times 10^5 = 4.7 \pm 0.4$  с<sup>-1</sup>.

выраженную подвижную (зона 2) и неподвижную (зона 3), смываемую лишь смесью 5%-ной уксусной кислоты в этаноле. Вещество последней зоны экстрагировали в хлороформ, раствор в хлороформе отмывали водой от кислоты и упаривали. Выход порфиринового комплекса  $(AcO)_2ZrTPP$ , находящегося на колонке в зоне 3–25%. Электронный спектр поглощения (ЭСП) в  $CHCl_3$ ,  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 539 (4.17), 500 (пл), 417 (5.23). ИК-спектр в  $KBr$ ,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: фенильные заместители – 702 ( $\nu C=C$ ), 753 ( $\nu C-N$ ); 1072, 1177 ( $\delta C-N$ ); 1487, 1556, 1598 ( $\nu C=C$ ); 3054, 3059 ( $\nu C-N$ ); пиррольные фрагменты – 805 ( $\nu C-N$ ); 993, 1002 ( $C_3-C_4$ ,  $\nu C-N$ ,  $\delta C-N$ ); 1336 ( $\nu C-N$ ); 1441 ( $\nu C=N$ ); 1540 (скелетные колебания пиррольного кольца); координационный центр – 426 ( $Zr-N$ ); 660, 725 ( $Zr-O$ ); ацидолиганды – 1400 ( $\nu_s COO$ ), 1633 ( $\nu_{as} COO$ ), 2850, 2922 ( $\nu C-H$ ). <sup>1</sup>H ЯМР в  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.;  $J$ , Гц: 8.81 (т, 8H,  $C_4H_2N$ ,  $J = 3$ ); 8.00 (т, 4H, *o*-Ph,  $J = 3$ ); 8.37 (т, 4H, *o*-Ph,  $J = 3$ ); 7.75 (м, 8H, *m*-Ph, 4H, *n*-Ph); –0.86 (д,  $J = 6$ ), 1.73 (д,  $J = 4$ ) (6H,  $CH_3COO$ ). Содержание, %: найдено – 69.5 (C), 4.0 (H), 6.1 (N); вычислено для  $C_{48}H_{34}N_4O_4Zr$  – 70.1 (C), 4.17 (H), 6.8 (N).

ЭСП регистрировали с помощью спектрофотометров Agilent 8453 UV-VIS, Specord M-40, СФ-26, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектры – с помощью спектрометров Avatar 360 FT-IR ESP и Bruker (200 МГц, внутренний стандарт гексаметилдисилоксан) соответственно, элементный анализ проводили на элементном анализаторе FlashEA 1112.

Реакции  $(AcO)_2ZrTPP$  с  $Py$  и  $Im$  исследовали спектрофотометрически методом молярных соотношений в толуоле при 298 К. Растворы  $(AcO)_2ZrTPP$  и оснований в свежеперегнанном толуоле готовили непосредственно перед использованием. Измерения оптической плотности для серии растворов с  $c_{(AcO)_2ZrTPP} = 8.3 \times 10^{-6}$  моль/л при различных концентрациях  $Py$  и  $Im$  проводили на рабочей длине волны 419 нм вблизи максимума полосы поглощения МР. Растворы термостатировали в специальной ячейке в камере спектрофотометра, погрешность термостатирования  $\pm 0.1$  К. Константы равновесия реакций определяли по формуле, выведенной с использованием законов действующих масс и Бугера–Ламберта–Беера для смеси двух окрашенных соединений

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

где  $c_{MP}^0$  и  $c_L$  – начальные концентрации соответственно МР и основания в толуоле;  $A_0$ ,  $A_p$ ,  $A_\infty$  – оптические плотности на рабочей длине волны растворов МР, равновесной смеси при определенной концентрации лиганда и продукта реакции.

Кинетику реакции  $(AcO)_2ZrTPP$  с  $Im$  в толуоле исследовали спектрофотометрически методом избыточных концентраций при 298 К с использованием данных по изменению оптической плотности на рабочей длине волны 419 нм. Константы скорости рассчитывали по уравнению формального первого порядка при условии избытка  $Im$  по отношению к МР:

$$k_{эф} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_\tau - A_\infty}, \quad (2)$$

где  $A_0$ ,  $A_\tau$ ,  $A_\infty$  – оптические плотности реакционной смеси на рабочей длине волны в моменты времени 0,  $\tau$  и по окончании реакции.

Оптимизацию величин  $K$  и  $k_{эф}$  (расчет среднеарифметических значений) и определение средних квадратичных отклонений проводили методом наименьших квадратов (МНК) с использованием программы Microsoft Excel. Среднеквадратичные отклонения относительно среднего в определении  $k_{эф}$  и  $K$  не превышали 10 и 20% соответственно. Пример расчета приведен в таблице, из кото-



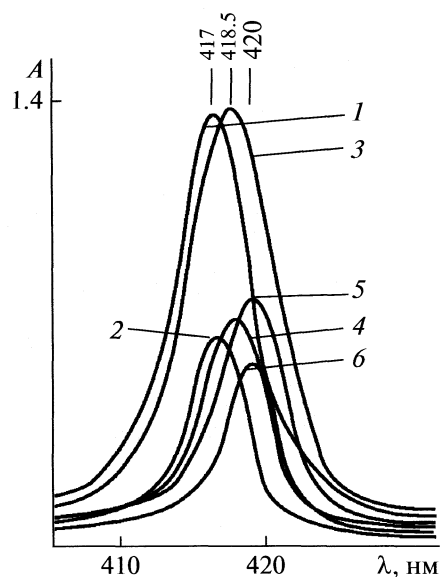
рого виден случайный характер отклонений частных значений от среднеарифметической величины.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным рентгеноструктурного анализа [18] в  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  два ацидолиганда  $\text{AcO}^-$  находятся в *цис*-положении, поскольку ион циркония имеет большой ковалентный радиус и выходит из плоскости макроцикла на 1.01 Å. *Цис*-расположение лигандов, как будет видно из дальнейшего изложения, находит отражение в закономерностях реакций дополнительной координации оснований комплексом  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$ .

Растворителем для реакции комплексообразования  $\text{Pu}$  с  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  выбран толуол, который хорошо растворяет металлопорфирин (растворимость  $\sim 10^{-3}$  моль/л) и смешивается с  $\text{Pu}$ . Предполагается инертность толуола по отношению к рассматриваемым реагентам. Азотсодержащие основания  $\text{Pu}$  и  $\text{Im}$  хорошо совмещаются с порфириновым лигандом в первой координационной сфере металлопорфиринов, что известно на примере комплексов  $\text{M}^{2+}$  [5] и некоторых высокозарядных катионов металлов [9, 10]. Кроме того, реакции металлопорфиринов с  $\text{Pu}$  и  $\text{Im}$  представляют практический интерес для биомедицины и фармацевтики, так как скелеты молекул оснований являются структурной единицей некоторых биомолекул и лекарств.

Реакция  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  с  $\text{Pu}$  изучена в широком диапазоне концентраций основания ( $1.65 \times 10^{-5}$ – $1.32$  моль/л). На рис. 1 приведены ЭСП  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  в толуоле с различными добавками  $\text{Pu}$  в области проявления полосы  $\text{B}(0,0)$  (полоса *Soret*). Спектр  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  в чистом толуоле (кривая 1) представляет собой линию с максимумом на длине волны 417 нм. По мере увеличения содержания  $\text{Pu}$  происходит изменение спектра в пяти сериях спектральных полос: 1) полосы падающей интенсивности с  $\lambda_{\text{max}} = 417$  нм с конечной кривой 2 ( $c_{\text{Pu}} = 1.65 \times 10^{-5}$ – $1.65 \times 10^{-4}$  моль/л), 2) полосы с повышением интенсивности и смещением максимума поглощения до 418.5 нм (конечная кривая 3) в области концентраций  $\text{Pu}$  от  $1.65 \times 10^{-4}$  до  $1.48 \times 10^{-3}$  моль/л; 3) серия полос с уменьшающейся интенсивностью (конечный спектр 4, концентрация  $\text{Pu}$   $1.48 \times 10^{-3}$ – $1.65 \times 10^{-2}$  моль/л), 4) полосы с растущей оптической плотностью и bathochromным смещением максимума до 420 нм (конечный спектр 5,  $c_{\text{Pu}} = 1.65 \times 10^{-2}$ – $5.17 \times 10^{-2}$  моль/л), 5) серия полос с уменьшающейся оптической плотностью в области добавок  $\text{Pu}$  от  $5.17 \times 10^{-2}$  до  $1.32$  моль/л (конечная кривая 6). При более высоких концентрациях  $\text{Pu}$  ( $1.32$  моль/л и выше) спектр 6 не изменяется, что свидетельствует о



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  в толуоле в зависимости от концентрации  $\text{Pu}$ ;  $c_{(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}} = 8.3 \times 10^{-6}$  моль/л;  $c_{\text{Pu}}$ , моль/л: 1 – 0, 2 –  $1.65 \times 10^{-4}$ , 3 –  $1.48 \times 10^{-3}$ , 4 –  $1.65 \times 10^{-2}$ , 5 –  $5.17 \times 10^{-2}$ , 6 – 1.32.

прохождении реакции до конца. Из вида кривых титрования в пределах каждой из указанных серий (рис. 2) видно, что реакция протекает через пять обратимых стадий. Обратимость на каждой из стадий подтверждена изучением тенденций изменения ЭСП при соответствующем разбавлении растворов по  $\text{Pu}$ ; время установления равновесия определялось специально. По графикам в координатах уравнения (1) в логарифмической форме (рис. 3) определены стехиометрии ступенчатых реакций.

Состав координационной сферы продуктов ступенчатых реакций подтвержден УФ-видимыми спектрами и сравнительным ИК-спектральным исследованием начального  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  и конечного продукта реакций с  $\text{Pu}$  (рис. 1, 3).

При малых концентрациях  $\text{Pu}$  константа равновесия  $K_1 = (1.8 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ . Константа на несколько порядков выше, чем обычно определяется для реакций координации оснований металлопорфиринами [9, 10], которые, как правило, имеют молярное соотношение металлопорфирин:основание 1 : 1. Экспериментально установлено, что равновесие на первой стадии достигается приблизительно в течение 5 мин и характеризуется стехиометрическим соотношением 1 : 2 (рис. 3, прямая 1 ( $\text{tg} \alpha = 1.91$ )). Рассмотр-

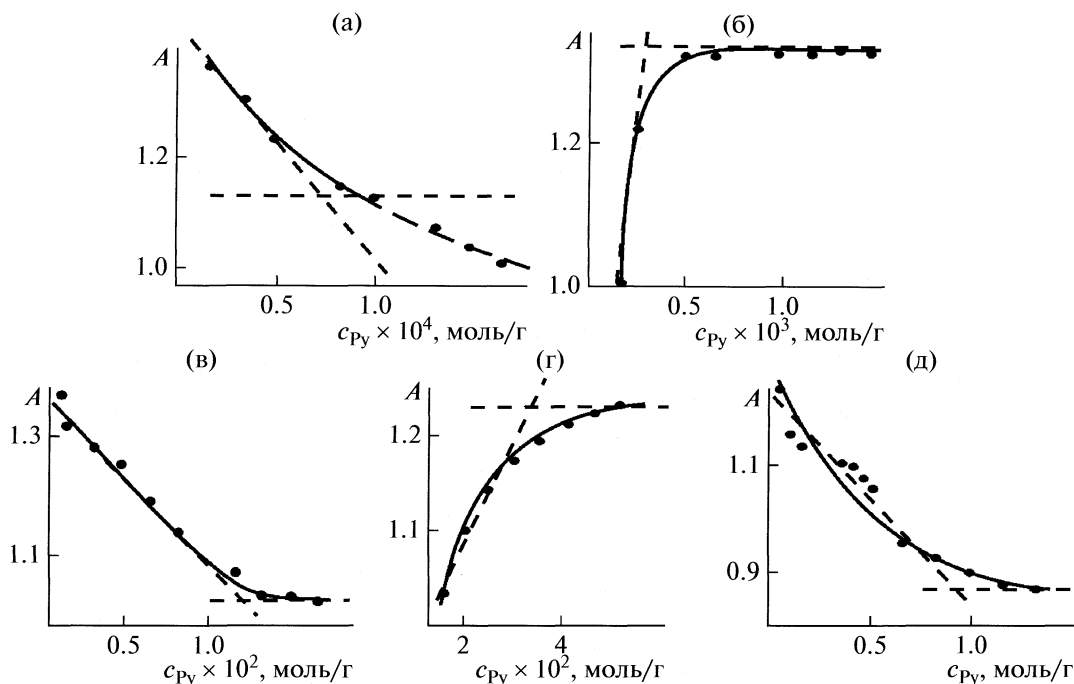
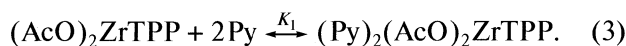


Рис. 2. Кривые титрования  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  пиридином в толуоле,  $c_{\text{Py}}$ , моль/л:  $1,65 \times 10^{-5}$ – $1,65 \times 10^{-4}$  (а),  $1,65 \times 10^{-4}$ – $1,48 \times 10^{-3}$  (б),  $1,48 \times 10^{-3}$ – $1,65 \times 10^{-2}$  (в),  $1,65 \times 10^{-2}$ – $5,17 \times 10^{-2}$  (г),  $5,17 \times 10^{-2}$ – $1,32$  (д).

ренные данные позволяют записать уравнение для первой ступени реакции



Природа превращения на первой ступени как реакции дополнительной координации на цен-

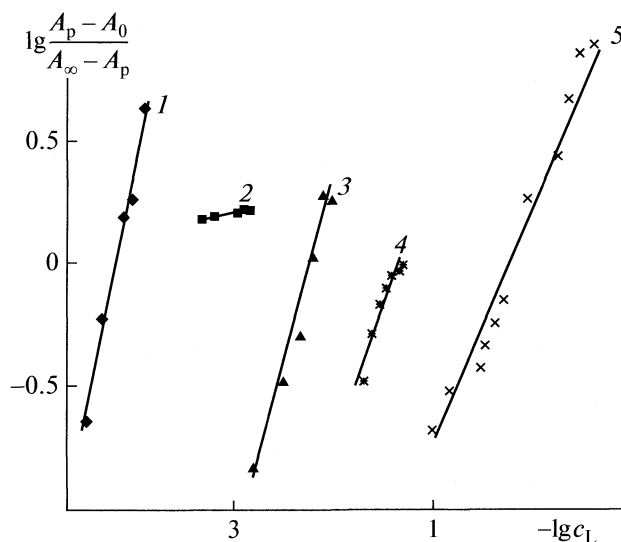
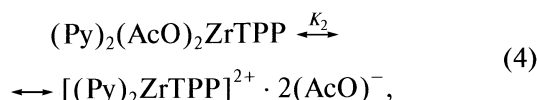


Рис. 3. Зависимости  $\lg \left[ \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_p} \right] - \lg c_L$  для реакции  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  с  $\text{Py}$  в толуоле на первой (1) – пятой (5) стадиях ( $\rho = 0,93$ – $0,98$ ).

тральном атоме в исходном комплексе подтверждается уменьшением вероятности  $\pi$ – $\pi^*$ -перехода с верхней занятой МО, принадлежащей макроциклу: интенсивность поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 417$  нм уменьшается (кривые 1, 2 на рис. 1) без сдвига максимума поглощения. Вероятно, координация  $\text{Py}$  сопровождается разрушением двух хелатных циклов, образуемых бидентатно координированными ионами  $\text{AcO}^-$ . Отсутствие сдвига полосы свидетельствует о несущественном влиянии двух молекул  $\text{Py}$  в координационной сфере на симметрию и энергию граничных орбиталей. Хелатный тип координации анионов уксусной кислоты в  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  исследован и подтвержден ранее [19].

Вторая стадия реакции  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  с  $\text{Py}$ , равновесие на которой устанавливается сразу после смешивания реагентов, протекает при концентрациях  $\text{Py}$  от  $1,65 \times 10^{-4}$ – $1,48 \times 10^{-3}$  моль/л и характеризуется повышением оптической плотности (рис. 2б) и плавным смещением максимума поглощения до 418,5 нм. Константа равновесия  $K_2 = 2,4 \pm 0,7$ . На второй стадии молекула  $\text{Py}$  не принимает участие в равновесии



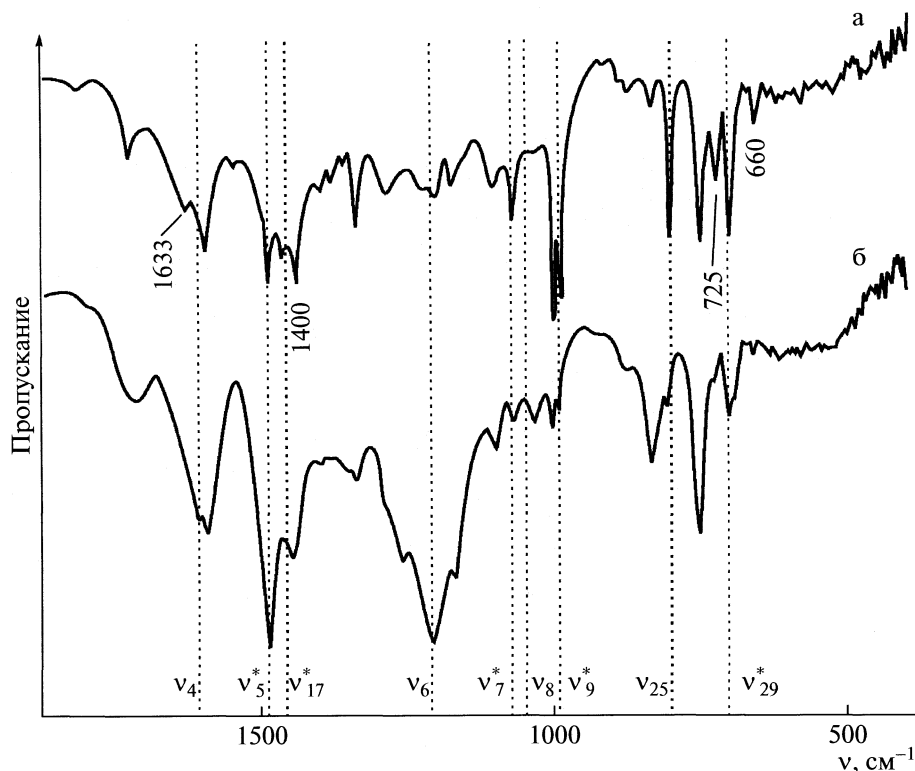


Рис. 4. ИК-спектры  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  (а) и  $[(\text{Py})_4\text{ZrTPP}]^{2+} \cdot 2(\text{AcO})^-$  (б) в КВг. Пунктирными линиями отмечены характеристические частоты координированного пиридина (случаи их совпадения с колебаниями макроциклического лиганда отмечены звездочкой).

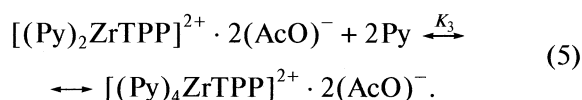
так как  $\text{tg} \alpha$  на графике зависимости

$$\lg \left[ \frac{(A_p - A_0)}{(A_\infty - A_p)} \right] - \lg c_L \text{ практически равен } 0 \text{ (рис. 3,}$$

прямая 2,  $\text{tg} \alpha = 0.08$ ). Сдвиг равновесия при титровании пиридином достигается, по-видимому, за счет изменения полярности смешанного растворителя толуол – Ру.

Заселенность ВЗМО вновь возрастает, что находит отражение в повышении интенсивности поглощения в спектрах данной серии. Возможно, причиной является частичное втягивание атома металла в плоскость координирующей полости макроциклического лиганда, что и приводит к появлению сдвига поглощения.

При увеличении концентрации Ру с  $1.48 \times 10^{-3}$  до  $1.65 \times 10^{-2}$  моль/л можно наблюдать третью стадию процесса, для которого  $n$  в уравнении (1) близко к 2 (рис. 3, прямая 3,  $\text{tg} \alpha = 1.74$ ). Процесс, протекающий на третьей стадии реакции с  $K_3 = (2.8 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ , можно записать по аналогии со стадией 1 в виде уравнения



Устойчивость продукта реакции (5) почти на 4 порядка ниже, чем  $(\text{Py})_2(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$ . Резкое понижение константы  $K$  имеет место также на четвертой и пятой стадиях при  $c_{\text{Py}} = 1.65 \times 10^{-2} - 5.17 \times 10^{-2}$  моль/л ( $K_4 = (29 \pm 9) \text{ л/моль}$ ) и  $5.17 \times 10^{-2} - 1.32$  моль/л ( $K_5 = 1.8 \pm 0.5 \text{ л/моль}$ ). На обеих стадиях  $n = 1$  (рис. 3, прямая 4 ( $\text{tg} \alpha = 1.13$ ), прямая 5 ( $\text{tg} \alpha = 1.12$ )). Увеличение оптической плотности на рабочей длине волны характерно для четвертой стадии (рис. 1, кривые 4, 5, рис. 2г), в то время как на пятой стадии  $A$  вновь уменьшается (рис. 1, кривые 5, 6, рис. 2д).

Ранее ступенчатые реакции с константами  $K$ , мало отличающимися от 1, наблюдали в реакции  $(\text{Cl})\text{InTPP}$  [9]. Реакция в данном случае проходит в четыре ступени, на последней из которых в превращении участвуют сразу две молекулы Ру с  $K = 4.1 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ . Из-за исчерпанности координационной емкости In в продукте предшествующей третьей стадии  $[(\text{Py})_3\text{InTPP}]^+ \cdot \text{Cl}^-$  сделан вывод о том, что на четвертой стадии по две молекулы Ру сольватируют ароматический макроцикл.

В случае системы  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}-\text{Py}$  сходство закономерностей на глубоких стадиях реакции с таковыми для  $(\text{Cl})\text{InTPP}$  позволяет предположить аналогичную природу четвертой и пятой стадий.

И в работе [9], и в нашем случае отмечается не-большой сольватохромный сдвиг полосы поглощения.

Растворы, в которых установились равновесия при всех использованных добавках Ру, оказались устойчивыми во времени, т.е. необратимых реакций, обнаруженных при исследовании  $(\text{Cl})_2\text{ZrTPP}$  [16] и  $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$  [20], не наблюдалось. Это подтверждает правильность предложенных схем ступенчатых реакций.

Строение продукта реакции  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  с Ру подтверждается сравнением ИК-спектра исходного комплекса  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  и комплекса, выделенного из раствора в Ру вакуумной отгонкой последнего (рис. 4). В спектре исходного комплекса  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  присутствуют поглощения с частотами 1400 и 1633  $\text{cm}^{-1}$ , по данным работ [20, 21] предположительно принадлежащие колебаниям связей в группе  $\text{CH}_3\text{COO}-\nu_s \text{COO}$  и  $\nu_{as} \text{COO}$  и частоты с максимумами при 660 и 725  $\text{cm}^{-1}$ , соотнесенные авторами [22] с колебаниями связей М–О. Поглощения при этих частотах исчезают в ИК спектре комплекса  $[(\text{Ru})_4\text{ZrTPP}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ . Вместе с тем, проявились в виде новых пиков колебания связей координированного пиридина (рис. 4, [23]).

При проведении реакции  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  с Im обнаружены иные закономерности изменения ЭСП в зависимости от концентрации Im. Прежде всего, процесс протекает во времени с измеримой скоростью и необратимо:

$$c_{\text{Im}} = 1.02 \times 10^{-4} \text{ моль/л}, k_{\text{эф}}^{298} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1},$$

$$c_{\text{Im}} = 1.02 \times 10^{-2} \text{ моль/л}, k_{\text{эф}}^{298} = 4.7 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1},$$

$$c_{\text{Im}} = 1.02 \times 10^{-2} \text{ моль/л}, k_{\text{эф}}^{328} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

Более сильное основание Im взаимодействует с комплексом  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  необратимо в отличие от изученного ранее  $(\text{Cl})_2\text{ZrTPP}$  [10]. Возможно, это связано с наличием еще одного центра основности ( $-\text{NH}-$ ) в молекулах основания и плохой совместимостью с лигандом  $\text{AcO}^-$ . Прохождению обратных реакций в данном случае, конечно, препятствует повышенная по сравнению с Ру устойчивость супрамолекулярных комплексов металлопорфиринов – основание.

Высокая чувствительность комплекса  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  в растворе к Ру, выражающаяся в установлении равновесия координации уже при избытке основания 1 : 10, заметный и удобный для измерения спектральный отклик при концентрации поглощающего хромофора 8 ммоль/л составляют перспективность использования метал-

лопорфирина для детектирования пиридина в тех или иных субстратах. По формуле

$$\Delta A/A = (A_{\text{MP+L}} - A_{\text{MP}})/A_{\text{MP}}, \quad (6)$$

где  $A_{\text{MP}}$  – оптическая плотность раствора металлопорфирина в чистом растворителе,  $A_{\text{MP+L}}$  – оптическая плотность раствора металлопорфирина с добавкой лиганда рассчитана величина спектрального отклика [1] в присутствии Ру, равная 0.25. Полученное значение спектрального отклика сопоставимо с таковыми, приведенными в работе [1], однако отличается от отклика для реакций с другими основаниями [16]. Этот факт определяет селективность  $(\text{AcO})_2\text{ZrTPP}$  по отношению к основаниям, что в сочетании с более прочным связыванием макроциклического лиганда по сравнению с  $(\text{Cl})_2\text{ZrTPP}$  [10], является существенным при перспективном использовании изученного металлопорфирина в качестве материала для сенсорных устройств.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов Президиума РАН по Программе фундаментальных исследований № 18 и Ведомственной целевой программы Министерства образования и науки “Развитие научного потенциала высшей школы” (проект № 2.2.1.1/2820).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spadavecchia J., Cicerella G., Rella R. // Sensors and Actuators. 2005. В 106. Р. 212.
2. Cicerella G., Spadavecchia J., Rella R. et al. // Biosensors and Bioelectronics. 2007. V. 22. P. 412.
3. Kamel A.H. // J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2007. V. 45. P. 341.
4. Третьякова И.Н., Черный В.Я., Томачинская Л.Я., Волков С.В. // Укр. хим. журн. 2005. Т. 71. № 11–12. С. 85.
5. Березин Б.Д., Койфман О.И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. Вып. 12. С. 2389.
6. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Pawlak K. et al. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 1261.
7. Fernandez-Sanchez J.F., Fernandez I., Steiger R. et al. // Adv. Func. Mater. 2007. V. 17. P. 1188.
8. Zhon G.-J., Wong W.-Y., Ye C., Cin Z. // Ibid. 2007. V. 17. P. 963.
9. Ломова Т.Н., Моторина Е.В., Тюляева Е.Ю. и др. // Успехи химии порфиринов. Т. 5 / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: НИИ химии СПбГУ, 2007. С. 114.
10. Ломова Т.Н., Моторина Е.В., Овченкова Е.Н., Ключева М.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 4. С. 636.
11. Shahrokhian S., Taghani A., Hamzehloei A., Mousavi S.R. // Talanta. 2004. V. 63. P. 371.
12. Pietrzak M., Meyerhoff M.E., Malinowska E. // Analytica Chimica Acta. 2007. V. 596 № 2. P. 201.
13. Тунугина М.Ю., Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 444.
14. Тунугина М.Ю., Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // XXV научн. сессия Российского семинара по хи-

- мии порфиринов и их аналогов. Тез. докл. Иваново: ИХР РАН, 2004. С. 63.
15. *Типугина М.Ю., Ломова Т.Н.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 1051.
  16. *Субботина С.С., Моторина Е.В., Типугина М.Ю., Ломова Т.Н.* // VIII научная школа-конференция по органической химии. Тез. докл. Казань, 2005. С. 77.
  17. *Tyulyaeva E.Yu., Bachurova S.E., Lomova T.N.* // J. Porphyrins & Phthalocyanines. 2008. V 12. № 3–6. P. 761.
  18. *Gouterman M., Hanson L.K., Khalil G.-E. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 11. P. 3142.
  19. *Ломова Т.Н., Тюляева Е.Ю., Бачурова С.Е.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54.
  20. *Моторина Е.В., Ломова Т.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 674.
  21. *Ромм И.П., Носков Ю.Г., Перепелков Т.И. и др.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 724.
  22. *Ломова Т.Н., Березин Б.Д.* // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 2. С. 96.
  23. *Колоколов Ф.А.* Синтез, строение и свойства координационных соединений РЗЭ с валином и аспарагиновой кислотой: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2003. 22 с.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ni–V

© 2010 г. Е. Г. Кабанова, В. Н. Кузнецов, Г. П. Жмурко

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

E-mail: [Kabanova@general.chem.msu.ru](mailto:Kabanova@general.chem.msu.ru)

Поступила в редакцию 07.04.2009 г.

Выполнен новый обобщающий расчет системы Ni–V. Показано, что полученное описание системы проще, чем имеющееся в литературе (число подбираемых параметров практически вдвое меньше: 22 вместо 39), при этом не уступает ему по точности. Литературные данные о координатах фазовых границ и термодинамических свойствах (энтальпий образования) фаз дополнены результатами специально выполненного эксперимента по определению энтальпии эвтектической реакции  $L \leftrightarrow \sigma + \text{ГЦК}$  методом ДТА, значение которой составило  $-8.2 \pm 0.5$  кДж/моль.

Одним из наиболее эффективных методов исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах является термодинамический расчет, или так называемый CALPHAD-метод. Для использования этого метода необходимо иметь в распоряжении высококачественное термодинамическое описание всех двойных, а иногда и тройных систем, ограничивающих исследуемую многокомпонентную систему. Поскольку никель и ванадий являются компонентами большинства сложнелегированных сталей, исследование фазовых равновесий и получение термодинамических моделей фаз системы Ni–V является важной практической и теоретической задачей.

Результаты экспериментальных исследований диаграммы состояния системы Ni–V обобщены в обзоре [1]. В соответствии с приведенными там данными в системе Ni–V существуют обширные области твердых растворов на основе никеля и ванадия, соответственно с ГЦК- и ОЦК-структурами и интерметаллические соединения:  $\sigma$ -фаза, фаза Ni<sub>3</sub>V со структурой Al<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>2</sub>V со структурой MoPt<sub>2</sub> и NiV<sub>3</sub> со структурой Cr<sub>3</sub>Si.

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий системы Ni–V проводилось в работах [2, 3]. Первая [2] опирается исключительно на координаты фазовых границ. Использование полученных в ней моделей для описания имеющихся на настоящий момент термодинамических свойств фаз системы Ni–V показывает неудовлетворительный результат. Гораздо лучше термодинамические свойства фаз системы Ni–V описываются параметрами моделей, полученными в работе [3]. Однако сами эти модели являются неоправданно сложными. Например, для описания взаимодействия компонентов в ГЦК-твердом растворе, расплаве и упорядоченной фазе Ni<sub>3</sub>V используются полиномы четвертой степени, хотя для описания

большинства химически аналогичных систем (Fe–Cr [4], Co–Cr [5], Fe–V [6]) оказываются достаточными модели не сложнее субрегулярных. Такое различие в сложности моделей может создать существенные проблемы при экстраполяции полученных моделей фаз системы Ni–V в тройные и более сложные системы [7].

В настоящей работе был проведен новый обобщающий расчет системы Ni–V.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

##### *Исходные данные*

В качестве исходных данных для расчета использовались координаты фазовых границ и все имеющиеся в литературе термодинамические данные: энтальпия образования расплава [8, 9], энтальпии образования ГЦК-,  $\sigma$ -, ОЦК-фаз [10] и фазы Ni<sub>3</sub>V [11], энтальпии разупорядочения Ni<sub>3</sub>V  $\rightarrow$  ГЦК и Ni<sub>2</sub>V  $\rightarrow$  ГЦК [12] и энтальпия перитектоидной реакции  $\sigma + \beta \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{V}$  [13].

Кроме того, термодинамические данные дополнены энтальпией эвтектической реакции  $L \leftrightarrow \sigma + \text{ГЦК}$ , которая получена в настоящей работе.

Энтальпия эвтектической реакции  $L \leftrightarrow \sigma + \text{ГЦК}$  определялась методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Для исследования были приготовлены 5 сплавов, составы которых соответствовали эвтектической горизонтали. На установке ВДТА-8М2 со скоростью 20 К/мин получены кривые их нагрева и охлаждения. Для каждого образца процедура повторялась не менее 3 раз. Анализ этих кривых позволил получить средние значения площадей пиков, соответствующих процессу плавления и кристаллизации эвтектики, а также температуры фазовых превращений. Температура эвтектики составила  $1473 \pm 5$  К, что находится в очень хорошем согласии с лите-

ратурными данными – 1475 К [1]. По значениям площадей пиков построен треугольник Таммана. Вершина треугольника Таммана оказалась при составе 50.6 ат. % ванадия, что также хорошо согласуется со значением 51.2 ат. % V, приведенном в [1]. Для получения численного значения энтальпии эвтектической реакции в системе Ni–V таким же образом сняты термограммы химически чистых меди и никеля, энтальпии плавления которых составляют 13.5 и 17.05 кДж/моль соответственно. Выбор металлов определялся близостью их температур плавления к температуре эвтектической реакции в системе Ni–V. Энтальпия эвтектической реакции  $L \rightarrow \text{ГЦК} + \sigma$  получена путем сравнения площадей пиков никеля и меди, и площади пика, полученного из треугольника Таммана. В первом случае она составила –7.76 кДж/моль, во втором – 8.68 кДж/моль. Среднее значение энтальпии эвтектической реакции равно  $-8.2 \pm 0.5$  кДж/моль принято для дальнейших расчетов.

### Термодинамический расчет

#### Модели фаз

Для описания расплава и неупорядоченных твердых фаз (ГЦК- и ОЦК-твердых растворов) использовались феноменологические модели полиномиального типа Редлиха–Кистера.

$$\Delta G_{\text{NiV}}^{0 \rightarrow \Psi}(T, x_V) = x_{\text{Ni}} \Delta G_{\text{Ni}}^{0 \rightarrow \Psi}(T) + x_V \Delta G_V^{0 \rightarrow \Psi}(T) + \Delta G^{\text{conf}}(T, x_V) + x_{\text{Ni}} x_V \sum_{i=0}^n L_{\text{NiV}}^i (1 - 2x_B)^i + \Delta G_{\text{NiV}}^{\text{mag}}(T, x_V). \quad (1)$$

Параметры стабильности чистых компонентов Ni и V в ГЦК- и ОЦК-фазах взяты из [14]. Для ГЦК-твердого раствора учитывался магнитный вклад, расчет которого проводили с помощью модели Хиллберта–Ярла [15]. Концентрационная зависимость температуры Кюри была построена по данным [16].

Для описания упорядоченных интерметаллических фаз использовались многоподрешеточные модели. Фазы NiV<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>V и Ni<sub>2</sub>V, в кристаллической структуре которых можно выделить два типа позиций – описывались двухподрешеточными моделями, для описания  $\sigma$ -фазы, имеющей пять кристаллографических позиций с целью совместности с ранее выполненными расчетами других родственных систем применялась упрощенная трехподрешеточная модель V<sub>4</sub>(Ni, V)<sub>18</sub>Ni<sub>8</sub> [17]. Поскольку область гомогенности соединений Ni<sub>2</sub>V и NiV<sub>3</sub> не превышает 1–2%, то они описывались как стехиометрические соединения, (Ni)<sub>2</sub>(V) и (Ni)(V)<sub>3</sub>. Для фаз, обладающих значительными областями гомогенности ( $\sigma$  и Ni<sub>3</sub>V) учитывались взаимодействие в подрешетках, и таким образом

фаза Ni<sub>3</sub>V описывалась моделью – (Ni, V)<sub>3</sub>(Ni, V). Магнитный вклад в термодинамические свойства интерметаллидов не учитывался [18].

Степень полинома, описывающий избыточный вклад в энергию Гиббса фаз оценивался по результатам измерения энтальпий образования расплава и твердых фаз [8–10]. Оказалось, что концентрационные зависимости энтальпии смешения расплава и энтальпии образования ОЦК- и ГЦК-твердых растворов удовлетворительно описываются регулярными моделями. Для ГЦК-фазы испытана и субрегулярная модель. Однако неопределенность значения субрегулярного параметра оказалась больше, чем его собственное значение. Энтальпии образования  $\sigma$ -фазы хорошо описывались в идеальном приближении. Однако использование идеальной модели не показало удовлетворительного согласия с экспериментально установленными фазовыми границами  $\sigma$ -фазы. Лучшее согласие эксперимента и расчета удалось получить при замене идеальной модели на регулярную.

#### Расчет

Перед проведением общей оптимизации системы Ni–V получены начальные значения параметров моделей фаз. Параметры взаимодействия жидкой фазы получены из второй производной энергии Гиббса жидкой фазы в точке эвтектики, рассчитанной по уравнению [19]:

$$\frac{\partial^2 G^L}{\partial x^2} = \frac{\Delta H_{\text{эвт}}(x^\gamma - x^\sigma)}{T(x^\gamma - x^\sigma)(x^\gamma - x^{\text{эвт}})[(dx/dT)^\gamma - (dx/dT)^\sigma]},$$

где  $\Delta H_{\text{эвт}}$  – энтальпия эвтектической реакции, полученная в настоящей работе,  $x^\sigma$ ,  $x^\gamma$ ,  $x^L$  и  $T$  – координаты эвтектики,  $(dx/dT)^\sigma$  и  $(dx/dT)^\gamma$  – наклоны линий ликвидус  $\sigma$ - и ГЦК-фаз в точке эвтектики. Наклоны фазовых границ получены из уравнений, описывающих положение ликвидуса и солидуса  $\sigma$ - и ГЦК-фаз. Сами уравнения являлись результатом аналитической аппроксимации экспериментальных данных [13, 20]. При проведении аппроксимации на коэффициенты уравнения накладывались термодинамические ограничения, связанные с температурой и энтропией плавления компонентов [21].

Энергии Гиббса твердых ОЦК-, ГЦК- и  $\sigma$ -фаз рассчитаны из условия равновесия их с расплавом. То есть для каждого из равновесий  $L \leftrightarrow \text{ГЦК}$ ,  $L \leftrightarrow \text{ОЦК}$  и  $L \leftrightarrow \sigma$ , по аппроксимирующим уравнениям линий ликвидус и солидус, для ряда произвольно выбранных температур определяли составы жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии. Затем рассчитывали энергии Гиббса твердых фаз. Комбинируя значения энергий Гиббса с коэффициентами концентрационных зависи-

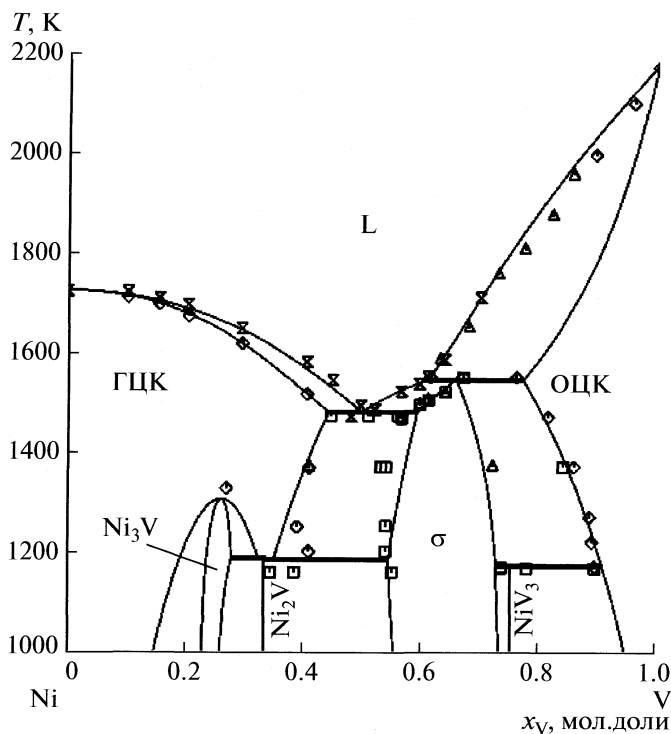


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ni–V. Линии – расчет, точки эксперимент [13, 20].

моостей энтальпий образования фаз, определяли параметры взаимодействия этих фаз.

Полученные наборы параметров моделей ОЦК-, ГЦК-,  $\sigma$ -фаз и расплава использованы в качестве начального приближения для оптимизации системы Ni–V, в которую включены также все перечисленные выше литературные экспериментальные данные [1, 8–10]. Оптимизация проводилась на модуле “Parr” академической версии программы Thermo-Calc [7]. В процессе оптимизации варьировали все параметры ОЦК-, ГЦК-,  $\sigma$ -фаз и расплава. Расчет термодинамических свойств сплавов и фазовых равновесий выполнялся на модуле “POLY” программы Thermo-Calc. Графическое представле-

ние результатов расчета осуществлялось с помощью постпроцессора модуля “POLY”.

Параметры моделей фаз  $Ni_3V$ ,  $Ni_2V$  и  $NiV_3$  определяли на заключительном этапе расчета, при этом параметры ОЦК-, ГЦК-,  $\sigma$ -фаз и расплава уже не варьировались.

Для описания фазы  $Ni_3V$  использовалась идеальная модель, без учета взаимодействия компонентов в подрешетках. Параметры модели фазы  $Ni_3V$  подбирали под экспериментально установленные фазовые границы. Значение энтальпии образования фазы  $Ni_3V$ , измеренной в работе [11] при этом не использовалось по следующим причинам: во-первых, оно не согласуется с энтальпией упорядочения  $Ni_3V \rightarrow$  ГЦК [12] и энтальпией образования ГЦК-фазы [9], во-вторых, включение энтальпии образования  $Ni_3V$  [11] в оптимизацию приводило к появлению на рассчитанной диаграмме состояния равновесия  $Ni_3V$  с жидкостью. Хотя экспериментально установлено, что фаза  $Ni_3V$  образуется в системе Ni–V путем упорядочения ГЦК-твердого раствора на основе никеля при 1195 К [1].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчета фазовых равновесий и термодинамических свойств сплавов системы Ni–V представлены на рис. 1 и 2 (а, б). В табл. 1 приведены экспериментально определенные [1] и рассчитанные в настоящей работе составы фаз и температуры невариантных реакций. Параметры моделей фаз, полученные в настоящей работе, представлены в табл. 2.

Как видно из рис. 1, 2 и табл. 1 параметры моделей фаз в целом хорошо описывают как фазовые границы, так и результаты измерения термодинамических свойств сплавов системы Ni–V. Расхождение расчета с экспериментальными данными наблюдается только для упорядоченной фазы  $Ni_3V$ .

Таблица 1. Нонвариантные равновесия в системе Ni–V [1]

| Инвариантная реакция                     | Состав фаз, ат. % V |             |            | T, K          | Тип реакции              |
|--|---------------------|-------------|------------|---------------|--------------------------|
| $L \leftrightarrow$ ГЦК + $\sigma$       | 51.2 (48.5)         | 43 (43.05)  | 56 (59.01) | 1475 (1476.5) | эвтектика                |
| $L +$ ОЦК $\leftrightarrow$ $\sigma$     | 61.5 (61.18)        | 76 (76.43)  | 67 (64.9)  | 1553 (1551)   | перитектика              |
| ГЦК $\leftrightarrow$ $Ni_3V$            | 25 (25.8)           | 25 (25.8)   |            | 1318 (1303.5) | конгруэнтное образование |
| ГЦК $\leftrightarrow$ $Ni_2V$            | 33.3 (33.3)         | 33.3 (33.3) |            | 1195 (1192)   | конгруэнтное образование |
| ГЦК $\leftrightarrow$ $Ni_3V + Ni_2V$    | 32.5 (32.3)         | 28.5 (28.3) | 33 (33.3)  | 1181 (1183)   | эвтектоид                |
| ГЦК $\leftrightarrow$ $Ni_2V + \sigma$   | 36.5 (36.75)        | 33 (33.3)   | 56 (57.32) | 1163 (1178.5) | эвтектоид                |
| $\sigma +$ ОЦК $\leftrightarrow$ $NiV_3$ | 73.5 (72.74)        | 89.5 (89.2) | 77.8 (75)  | 1173 (1175)   | перитектоид              |

Примечание. Значения в скобках – расчет.



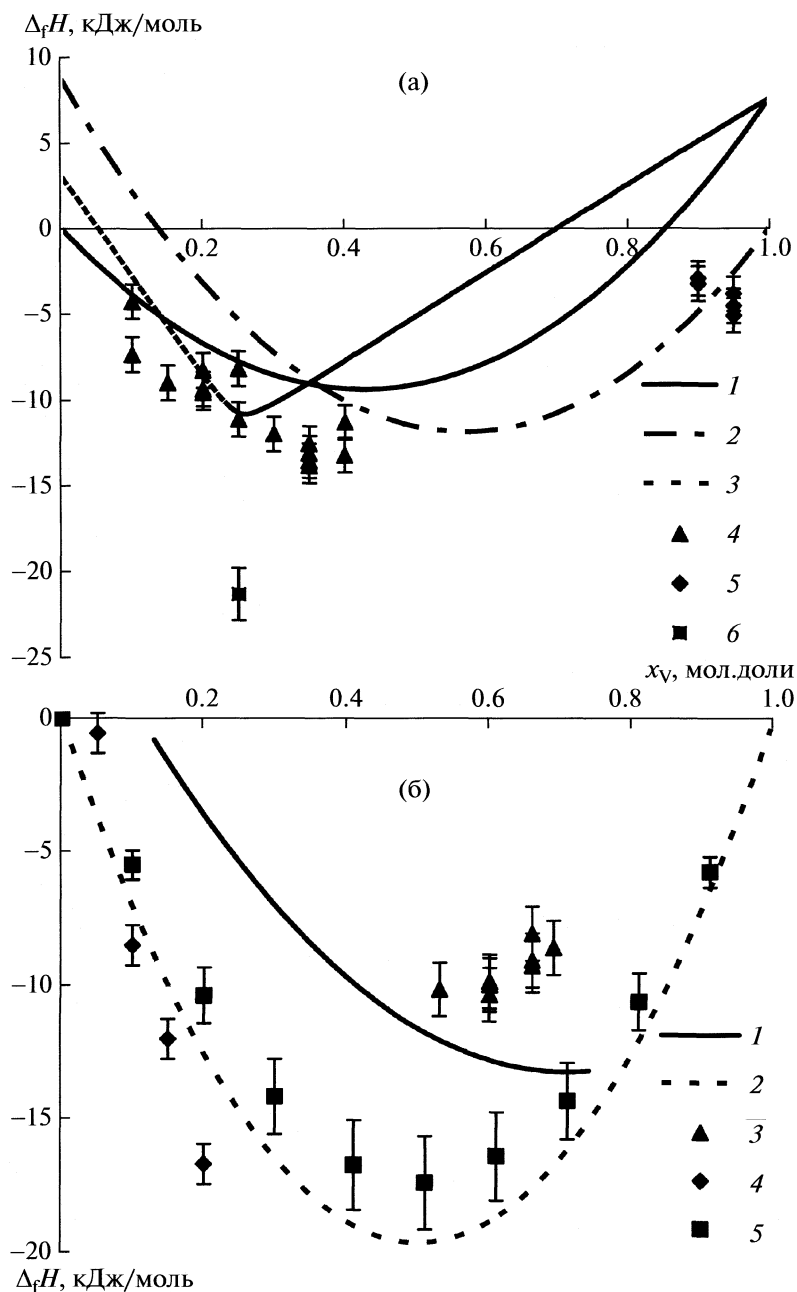


Рис. 2. Энтальпии образования: а – ОЦК-, ГЦК-фаз и фазы  $Ni_3V$ ; б – расплава и  $\sigma$ -фазы. Линии – расчет: а – 1 – ГЦК, 2 – ОЦК, 3 –  $Ni_3V$ , точки – эксперимент: 4 – ГЦК [10], 5 – ОЦК [10], 6 –  $Ni_3V$  [11]; б – 1 –  $\sigma$ -фаза, 2 – расплав, точки – эксперимент: 3 –  $\sigma$ -фаза [10], 4 – расплав [8], 5 – расплав [9].

Рассчитанное по полученным параметрам значение энтальпии образования фазы  $Ni_3V$  ( $-10.67$  кДж/моль) оказалось значительно меньше экспериментально измеренного ( $-21.2$  кДж/моль [11]). Однако оно представляется более реалистичным, поскольку, во-первых, имеет примерно то же значение, что и энтальпия образования фазы  $Co_3V$  ( $-14.2$  кДж/моль), во-вторых, хорошо согласуется с энтальпией упорядочения  $Ni_3V \rightarrow$  ГЦК [12] (рассчитанное –  $2.84$ , экспериментальное –

$2.441$  кДж/моль). Следует заметить также, что значение энтальпии упорядочения ГЦК-твердого раствора для большинства систем переходных металлов варьируется в пределах от  $0.5$  до  $2$  кДж/моль [22]. Даже в системе  $Ni-Al$ , где упорядоченная фаза  $Ni_3Al$  устойчива до плавления, энтальпия перехода ГЦК-фазы в  $Ni_3Al$  составляет всего лишь  $7$  кДж/моль [22]. Если же рассчитать  $\Delta_{tr} H^{ГЦК \rightarrow Ni_3V}$  в системе  $Ni-V$  по значению экспе-

Таблица 2. Параметры моделей фаз в системе Ni–V

| Фаза                  | Параметры  |  |
|-----------------------|--|--|
| Расплав               | $L(\text{LIQUID}, \text{Ni}, \text{V}; 0)$                     | $-78472.0731 + 36.11T$                                 |
| ОЦК                   | $L(\text{BCC\_A2}, \text{Ni}, \text{V}; \text{VA}; 0)$         | $-63371.9943 + 37.63T$                                 |
| ГЦК                   | $L(\text{FCC\_A1}, \text{Ni}, \text{V}; \text{VA}; 0)$         | $-51220.3 + 17.02T$                                    |
|                       | $TC(\text{FCC\_A1}, \text{Ni}, \text{V}; \text{VA}; 0)$        | $-1313.5$  |
|                       | $TC(\text{FCC\_A1}, \text{Ni}, \text{V}; \text{VA}; 1)$        | $-1677.5$  |
|                       | $TC(\text{FCC\_A1}, \text{Ni}, \text{V}; \text{VA}; 2)$        | $-996.97$  |
|                       | $G(\text{Ni}_2\text{V}, \text{Ni}; \text{V}; 0)$               | $-37450 + 6.23T$                                       |
| $\text{Ni}_3\text{V}$ | $G(\text{Ni}_3\text{V}, \text{Ni}; \text{Ni}; 0)$              | $+4 \times \text{GHSErNi} + 12000$                     |
|                       | $G(\text{Ni}_3\text{V}, \text{V}; \text{Ni}; 0)$               | $+30000 + 3 \times \text{GHSErV} + \text{GHSErNi}$     |
|                       | $G(\text{Ni}_3\text{V}, \text{Ni}; \text{V}; 0)$               | $-6800 + 9T + 3 \times \text{GHSErNi} + \text{GHSErV}$ |
|                       | $G(\text{Ni}_3\text{V}, \text{V}; \text{V}; 0)$                | $+30000 + 6.8T + 4 \times \text{GHSErV}$               |
| SIGMA                 | $G(\text{SIGMA}, \text{Ni}; \text{V}; \text{Ni}; 0)$           | $-165316.783 + 55.57T$                                 |
|                       | $G(\text{SIGMA}, \text{Ni}; \text{V}; \text{V}; 0)$            | $-608732.03 + 264.5689T$                               |
|                       | $L(\text{SIGMA}, \text{Ni}; \text{V}; \text{Ni}, \text{V}; 0)$ | $-382811.434 + 246.84T$                                |

риментальной энтальпии образования  $\text{Ni}_3\text{V}$  [11] она составит 10.6 кДж/моль, что гораздо больше ожидаемых значений.

Поскольку для описания всех фаз системы Ni–V использовались регулярные модели, число подбираемых параметров, по сравнению с расчетом [3], уменьшилось практически вдвое, с 39 до 22. Точность описания фазовых границ и термодинамических свойств фаз системы Ni–V не пострадала.

Дополнительным доказательством достоверности выполненного расчета системы Ni–V является также тот факт, что энтальпия эвтектической реакции  $L \leftrightarrow \sigma + \text{ГЦК}$ , рассчитанная по полученным в ходе оптимизации параметрам, составила  $-7.97$  кДж/моль. Это значение практически совпадает с экспериментально измеренной величиной  $-8.2$  кДж/моль. При этом следует подчеркнуть, что энтальпия эвтектической реакции не была включена в оптимизацию, а использовалась только для получения начальных значений параметров моделей фаз.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Smith J.F., Carlson O.N., Nash P.G. // Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys. 1982. P. 361.
- Korb A., Hack J. // COST 507 Thermochemical Database for Light Metal Alloys. V. 2. P. 261.
- Watson A., Hayes F.H. // J. Alloys and Comp. 2001. V. 320. P. 199.
- Andersson J.O., Sundman B. // CALPHAD. 1987. V. 11. P. 83.
- Kusoffsky A., Jansson B. // Ibid. 1997. V. 21. P. 321.
- Huang W. // Z. Metallkde. 1990. B. 81. S. 397.
- Thermo-Calc User's Guide. Version N. Thermo-Calc Software AB. www.Thermocalc.com.
- Судаццова В.С. // Металлы. 1998. № 1. С. 44.
- Schaeffers K., Qin J., Rosner-Kun M., Froberg M.G. // Can. Met. Quarterly. 1996. V. 35. P. 47.
- Watson A., Hayes F.H. // J. Alloys and Comp. 1995. V. 220. P. 94.
- Guo Q., Kleppa O.J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 2854.
- Perepezko J.H. // Department of Metallurgical and Mineral Engineering, University of Wisconsin–Madison. Private Communication. 1983.
- Stevens E.R., Carlson O.N. // Metall. Trans. 1970. V. 1. P. 1267.
- Dinsdale A.T. // CALPHAD. 1991. V. 15. P. 317.
- Hillert M., Jarl M. // Ibid. 1978. V. 2. P. 227.
- Marian V. // Ann. Phys. 1937. V. 7. P. 459.
- Hertzman S., Sundman B. // CALPHAD 1982. V. 6. P. 67.
- Nevitt M.V., Beck P.A. // Trans. AIME. 1955. V. 203. P. 669.
- Удовский А.Л. // Науч. тр. “Диagramмы состояния в материаловедении”. Киев: Наукова думка, 1984. С. 112.
- Pearson W.B., Hume-Rothery W. // J. Inst. Met. 1952. V. 80. P. 641.
- Удовский А.Л., Кузнецов В.Н. // Материаловедение. 1998. С. 16.
- Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. М.: Наука, 1989. С. 245.

УДК 541.11.

PROPERTIES OF ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUID –  
3-ETHYL-1-METHYLIMIDAZOLIUM ETHYL SULFATE

© 2010 Gui Jin-song

College of Pharmacy, Guilin Medical College, Guilin 541004, P.R. China

E-mail: lylve@163.com

Received April 10, 2009

**Abstract** – This paper reports densities of aqueous of ionic liquid (IL) 3-ethyl-1-methylimidazolium ethyl sulfate (EMISE). The apparent molal volume, partial molal volume and Pitzer's parameters of EMISE were obtain.

## INTRODUCTION

Room temperature ionic liquids (RTILs) have emerged as a new kind of media alternative to the conventionally used organic solvents. The room temperature ionic liquids that are currently the focus of extensive investigation are generally a substituted imidazolium or a pyridinium salt. Even though the solvent properties of different halogenoaluminate (III) ionic liquids (ILs) were explored as early as in 1986 [1], very little is known about the various properties of the contemporary ionic liquids despite their extensive usage in synthetic applications. We refer, for instance, to data of isothermal compressibility, thermal expansivity, heat capacity and so on. Any detailed knowledge of important binary and ternary mixtures' behavior, which are paramount for the design of any technological processes, is of course even scarcer [2].

As a continuation of our previous investigations of room temperature ionic liquid [3–6], this paper reports volumetric properties of aqueous solution of ionic liquid EMISE which is 1-methyl-3-ethylimidazolium ethyl sulfate IL and was first prepared by Holbrey et al. [7] in 2002. The values of Pitzer's parameter for volumetric properties,  $\beta_{MX}^{(0)V}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)V}$ ,  $C_{MX}^V$  in the temperature range from 278.15 K to 308.15 and apparent molar expansibility of EMISE,  $\phi E$ , and the coefficient of thermal expansion of the solutions,  $\alpha$ , were obtained.

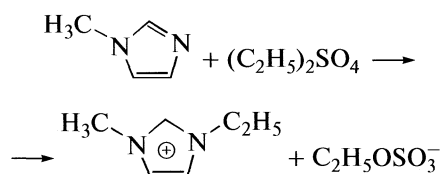
## EXPERIMENTAL

**Chemical.** Diethyl sulfate was used as supplied, 1-methylimidazole was vacuum distilled prior to use. Toluene was AR reagent and was purified by standard method.

*Synthesis of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate (EMISE)*

1-Ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate is a new ionic liquid which is prepared by alkylation of 1-

methylimidazole with diethyl sulfate in toluene as an inert solvent following the scheme shown below [7]:



Diethyl sulfate was added dropwise to a solution of equimolar 1-methylimidazole in toluene cooled in an ice-bath under at a rate to maintain the reaction temperature below 313.15 K. Formation of the IL product was immediate and caused the initially clear solution to become opaque, followed by biphasic separation of the toluene solution and formation of a denser IL phase. After addition of the diethyl sulfate, the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. The upper, organic phase was decanted and the lower IL phase was washed with toluene thrice, dried with heating at 348.15 K under reduced pressure to remove residual organic solvents, and finally *in vacuo* to yield the resulting EMISE as a colorless ionic liquid.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the product showed the same with literature [7]. The electrochemical window of EMISE was measured by cyclic voltammetry at 303.15 K. The result shows reductive and oxidative limits of  $-1.40$  and  $2.40$  V, respectively, relative to a  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$  reference, which gives an electrochemical potential window of 3.8 V which was the same with our paper [6].

*Measurement of density*

The densities of aqueous EMISE solution was measured by Westphal balance at 13 molalities from 0.05 to 1.25 mol/kg at seven temperatures from 278.15 to 308.15 K. The solution to be measured was placed in a cell which was thermostated at each temperature with an accuracy  $\pm 0.1$  K.

## EQUATION REVIEW

Electrolyte solutions of limited concentration (0–6 mol/kg) have been successfully treated by semiempirical equations, which are Pitzer's equations [8], based upon a virial series plus a Debye–Huckel term derived from rigorous statistical mechanics. Pitzer's equations have been very successful for many systems of great complexity [9–11].

The basic equations for apparent molar volume and partial molar volume will be derived in general form for an aqueous solution of an ionic liquid with ionic charges  $z_M$  and  $z_X$  for the positive and negative ion in electronic units. Likewise  $\nu_M$  and  $\nu_X$  are the numbers of ions of each type in the formula of the ionic liquid and  $\nu = \nu_M + \nu_X$ . Thus the results of this section will be applicable to any solution composed of organic solvent (or water) with various valence types of ionic liquid.

The total excess Gibbs energy is

$$G^E = n_w \nu m RT(1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}), \quad (1)$$

where  $n_w$  is the number of kilograms of solvent (neutral molecules),  $m$  is the molality of an ionic liquid,  $R$  is gas constant,  $T$  is thermodynamic temperatures,  $\phi$  is osmotic coefficient, and  $\gamma_{\pm}$  is the activity coefficient.  $G^E$  is also written by

$$G^E = n_1 \bar{G}_1^E + n_2 \bar{G}_2^E, \quad (2)$$

where  $n_1$  and  $n_2$  are the number of moles of solvent and solute, respectively;  $\bar{G}_1^E$  and  $\bar{G}_2^E$  are the partial molal excess Gibbs energy of solvent and solute, respectively.

The quantities of  $\bar{G}_1^E$  and  $\bar{G}_2^E$  are related to  $\phi$  and  $\gamma_{\pm}$  by

$$\bar{G}_1^E = (\nu n_2 / n_1) RT(1 - \phi), \quad (3)$$

$$\bar{G}_2^E = \nu RT \ln \gamma_{\pm}. \quad (4)$$

According to the general form given by Pitzer [12, 13],  $G^E$  leads to the following equations for  $\phi$  and  $\ln \gamma_{\pm}$

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & -|z_M z_X| A_{\phi} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \\ & + m \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} [\beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2})] + \\ & + m \frac{2^2 (\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} C_{MX}^{\phi}, \\ \ln \gamma_{\pm} = & -|z_M z_X| A_{\phi} \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \\ & + m \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \left\{ 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \right\} + \frac{3m^2}{2} \left[ \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} \right] C_{MX}^{\phi}, \end{aligned} \quad (5)$$

where  $I$  is the ionic strength,  $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$ , and  $A_{\phi}$  is the Debye–Huckel parameter for osmotic coefficient given as:

$$A_{\phi} = \frac{1}{3} (2\pi N_0 \rho_w / 1000)^{1/2} (e^2 / Dk_B T)^{3/2}, \quad (7)$$

where  $N_0$  is Avogadro's number,  $\rho_w$  is the density of the solvent, and  $D$  the static dielectric constant of pure water,  $k_B$  is Boltzmann constant, and  $e$  is the absolute electronic charge. Since the values of  $\nu_M$ ,  $\nu_X$  and  $\nu$  for 1–1 ionic liquid, EMISE, are 1, 1, and 2, respectively, the factor  $(2\nu_M \nu_X / \nu)$  is unity.

The leading term in eqs. (5) and (6) arises from the long-range electrostatic interactions; the parameters  $\beta_{MX}^{(0)}$  and  $\beta_{MX}^{(1)}$  account for various types of short-range interactions between M and X, and for indirect forces arising from the solvent; the third coefficient  $C_{MX}^{\phi}$  is for triple ion interactions and is important only at high concentrations. The parameter  $b$  is given the value 1.2 for all electrolytes and  $\alpha$  is 2.0 for all 1–1 electrolyte;  $b$  and  $\alpha$  are taken as temperature independent. The quantities  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$  and  $C_{MX}^{\nu}$  are adjusted for a given salt at fixed temperature by a least-squares fit of osmotic or activity coefficient data.

The total volume,  $V$ , of the solution is given by

$$V = n_1 V_A^0 + n_2 \bar{V}_B^0 + (\partial G^E / \partial p)_T, \quad (8)$$

where  $V_A^0$  is the molal volume of the solvent, and  $\bar{V}_B^0$  is the partial molal volume of the salt at infinite dilution. The apparent molal volume,  ${}^{\phi}V_B$ , of the solute is given by

$${}^{\phi}V_B = (V - n_1 V_A^0) / n_2, \quad (9)$$

so that

$${}^{\phi}V = \bar{V}_B^0 + (1/n_2) (\partial G^E / \partial p)_{T, n_1, n_2} \quad (10)$$

substitution of Pitzer's equations into equation (10) yields

$$\begin{aligned} {}^{\phi}V = & \bar{V}_B^0 + \nu |z_M z_X| (A_{\nu} / 2b) \ln(1 + 1.2I^{1/2}) + \\ & + 2\nu_X \nu_M RT [m B'_{MX} + (\nu_M z_M) m^2 C'_{MX}], \end{aligned} \quad (11)$$

where

$$B'_{MX} = \left( \frac{\partial B_{MX}}{\partial p} \right)_{T, I} = \beta_{MX}^{(0)\nu} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)\nu}}{\alpha^2 I} \times \quad (12)$$

$$\times [1 - (1 + \alpha I^{1/2}) \exp(-\alpha I^{1/2})],$$

$$\beta_{MX}^{(0)\nu} = (\partial \beta_{MX}^{(0)} / \partial p)_{T, I}, \quad (13)$$

$$\beta_{MX}^{(1)\nu} = (\partial \beta_{MX}^{(1)} / \partial p)_{T, I}, \quad (14)$$

$$C'_{MX} = (\partial C_{MX}^{\phi} / \partial p)_{T, I} / 2 |z_M z_X|^{1/2}, \quad (15)$$

$$A_{\nu} = 2A_{\phi} RT [3(\partial \ln D / \partial p)_T + (\partial \ln V_w / \partial p)_T]. \quad (16)$$

**Table 1.** Values of density ( $\rho \times 10^3$ ,  $\text{kg m}^{-3}$ ) of EMISE aqueous solution with different molalities at 278.15–308.15 K

| $m$ , mol $\text{kg}^{-1}$ | 278.15 K | 283.15 K | 288.15 K | 293.15 K | 298.15 K | 303.15 K | 308.15 K |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0.0550                     | 1.0025   | 1.0022   | 1.0015   | 1.0010   | 0.9992   | 0.9979   | 0.9956   |
| 0.1110                     | 1.0055   | 1.0052   | 1.0044   | 1.0033   | 1.0020   | 1.0006   | 0.9987   |
| 0.2220                     | 1.0099   | 1.0094   | 1.0088   | 1.0079   | 1.0064   | 1.0047   | 1.0028   |
| 0.3344                     | 1.0149   | 1.0143   | 1.0135   | 1.0128   | 1.0112   | 1.0096   | 1.0078   |
| 0.4476                     | 1.0197   | 1.0191   | 1.0181   | 1.0171   | 1.0157   | 1.0134   | 1.0116   |
| 0.5600                     | 1.0241   | 1.0234   | 1.0223   | 1.0214   | 1.0202   | 1.0182   | 1.0164   |
| 0.6744                     | 1.0291   | 1.0281   | 1.0275   | 1.0265   | 1.0248   | 1.0230   | 1.0267   |
| 0.7867                     | 1.0337   | 1.0329   | 1.0316   | 1.0304   | 1.0284   | 1.0272   | 1.0250   |
| 0.9026                     | 1.0382   | 1.0372   | 1.0358   | 1.0346   | 1.0326   | 1.0307   | 1.0287   |
| 1.0175                     | 1.0426   | 1.0415   | 1.0402   | 1.0389   | 1.0368   | 1.0348   | 1.0326   |
| 1.1328                     | 1.0472   | 1.0457   | 1.0443   | 1.0429   | 1.0409   | 1.0389   | 1.0365   |
| 1.2486                     | 1.0513   | 1.0501   | 1.0485   | 1.0469   | 1.0447   | 1.0426   | 1.0406   |

**Table 2.** The values of apparent molal volume ( $\phi V_B$ ) and Pitzer's parameters

| $m$ , mol $\text{kg}^{-1}$ | 278.15 K   | 283.15 K | 288.15 K | 293.15 K | 298.15 K | 303.15 K | 308.15 K |
|----------------------------|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                            | $\phi V_B \times 10^{-6}$ , $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ |          |          |          |          |          |          |
| 0.0550                     | 190.96   | 189.78   | 191.71   | 185.71   | 196.93   | 194.07   | 174.75   |
| 0.1110                     | 186.04   | 185.47   | 187.99   | 189.96   | 190.43   | 191.25   | 177.52   |
| 0.2220                     | 189.82   | 190.64   | 190.73   | 190.86   | 192.59   | 194.21   | 187.80   |
| 0.3344                     | 188.81   | 189.79   | 190.51   | 190.11   | 191.55   | 192.39   | 187.91   |
| 0.4476                     | 188.56   | 189.32   | 190.28   | 190.81   | 191.30   | 193.67   | 190.32   |
| 0.5600                     | 188.64   | 189.52   | 190.57   | 190.70   | 190.81   | 192.32   | 189.56   |
| 0.6744                     | 187.68   | 188.80   | 188.94   | 189.29   | 190.22   | 191.14   | 179.92   |
| 0.7867                     | 187.14   | 187.94   | 188.92   | 189.57   | 190.83   | 190.80   | 189.57   |
| 0.9026                     | 186.83   | 187.78   | 188.87   | 189.33   | 190.56   | 191.39   | 190.07   |
| 1.0175                     | 186.51   | 187.45   | 188.32   | 188.90   | 190.06   | 190.91   | 190.07   |
| 1.1328                     | 185.88   | 187.15   | 188.02   | 188.70   | 189.69   | 190.48   | 189.97   |
| 1.2486                     | 185.68   | 186.53   | 187.59   | 188.41   | 189.50   | 190.40   | 189.56   |
| $\bar{V}_B^\circ$          | 189.63   | 188.33   | 191.65   | 185.23   | 198.31   | 191.55   | 163.97   |
| $a_0 \times 10^2$          | 4.1000   | 4.000    | 4.000    | 3.8      | 4.000    | 3.8      | 3.2      |
| $\beta_{MX}^{(0)V}$        | 0.0010   | -0.003   | 0.000    | -0.013   | 0.01     | -0.003   | -0.032   |
| $\beta_{MX}^{(1)V}$        | -0.0030  | 0.009    | -0.001   | 0.033    | -0.027   | 0.006    | 0.086    |
| $C_{MX}^{\phi V}$          | -0.0010  | 0.001    | 0.000    | 0.004    | -0.003   | 0.001    | 0.011    |
| $s \times 10^4$            | 2.4000   | 2.50     | 1.90     | 1.40     | 2.30     | 1.70     | 5.80     |

**Table 3.** The values of partial molal volume ( $\bar{V}_B \times 10^{-6}$ ,  $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ) of EMISE at 278.15 to 308.15 K

| $m$ , mol $\text{kg}^{-1}$ | 278.15 K | 283.15 K | 288.15 K | 293.15 K | 298.15 K | 303.15 K | 308.15 K |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0.0550                     | 190.9    | 190.6    | 191.7    | 188.0    | 195.1    | 194.5    | 181.4    |
| 0.1110                     | 185.8    | 186.6    | 187.9    | 192.8    | 188.2    | 191.7    | 186.1    |
| 0.2220                     | 189.4    | 191.9    | 190.6    | 192.9    | 190.8    | 194.3    | 195.4    |
| 0.3344                     | 188.1    | 190.9    | 190.3    | 190.5    | 191.0    | 192.0    | 192.4    |
| 0.4476                     | 187.4    | 190.2    | 190.0    | 189.5    | 192.2    | 192.8    | 191.6    |
| 0.5600                     | 186.9    | 190.2    | 190.3    | 188.0    | 192.8    | 191.2    | 188.7    |
| 0.6744                     | 185.1    | 189.4    | 188.7    | 185.7    | 193.0    | 189.9    | 178.5    |
| 0.7867                     | 183.5    | 188.7    | 188.6    | 185.7    | 194.0    | 189.6    | 189.6    |
| 0.9026                     | 181.9    | 188.8    | 188.6    | 186.0    | 193.4    | 190.5    | 193.9    |
| 1.0175                     | 180.1    | 188.9    | 188.1    | 187.0    | 192.0    | 190.5    | 200.0    |
| 1.1328                     | 177.7    | 189.3    | 187.8    | 189.1    | 190.1    | 190.8    | 208.8    |
| 1.2486                     | 175.6    | 189.6    | 187.4    | 192.0    | 187.6    | 191.7    | 219.9    |

## RESULTS AND DISCUSSION

*The densities of aqueous solution of EMISE.* The values of densities which were measured by Westphal balance are listed in Table 1.

*The apparent molal volume and Pitzer's parameters of EMISE.* The apparent molal volume is derived from the densities of solutions. The apparent molal volumes are given by

$${}^{\phi}V_B = [1000(\rho_0 - \rho) + m M_B \rho_0] / m \rho \rho_0, \quad (17)$$

where  $\rho_0$  and  $\rho$  are the density of pure water and aqueous EMISE solutions, respectively,  $m$  is molality,  $M_B$  is molar mass of EMISE. The values of apparent molar volume calculated with eq. (17) are listed in Table 2.

Using the experimental data of apparent molal volume, the Pitzer's parameters for volume may be obtained. Rearranging equation (11), the working equation for EMISE yields:

$$Y = \left[ {}^{\phi}V - (A_V/1.2) \ln(1 + 1.2I^{1/2}) \right] / 2RT = \\ = a_0 + m\beta_{MX}^{(0)V} + my'\beta_{MX}^{(1)V} + m^2 C_{MX}^V, \quad (18)$$

where  $a_0 = \bar{V}_B^0/2RT$ ,  $Y$  is extrapolation function which may be calculated from experimental data,

$$y' = \frac{1}{2I} [1 - (1 + 2I^{1/2}) \exp(-2I^{1/2})]. \quad (19)$$

According to working equation (18), the regressions of extrapolation function  $Y$  against  $2m$ ,  $my'$ , and  $m^2$  were made using the least-squares program at different temperatures so that the values of  $a_0$ ,  $\beta_{MX}^{(0)V}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)V}$ ,  $C_{MX}^V$  and standard deviation of the fits,  $s$ , were obtained and are listed in Table 2. The values of partial molal volume

of EMISE at infinite dilution,  $\bar{V}_B^0$ , were calculated and are also listed in Table 2.

The dependence of parameters  $a_0$ ,  $\beta_{MX}^{(0)V}$  on temperature is

$$a_0 = q_0 + q_1/T + q_2T, \quad (20)$$

$$\beta_{MX}^{(0)V} = q_3 + q_4/T + q_5T, \quad (21)$$

$$\beta_{MX}^{(1)V} = q_6 + q_7/T + q_8T, \quad (22)$$

$C_{MX}^V$  is regarded as constant

$$C_{MX}^V = q_9 + q_{10}/T + q_{11}T. \quad (23)$$

Thus, the working equation (18) is reduced to:

$$Y = q_0 + q_1/T + q_2T + q_3m + q_4m/T + \\ + q_5mT + q_6my' + q_7my'/T + q_8my'T + \\ + q_9m^2 + q_{10}m^2/T + q_{11}m^2T. \quad (24)$$

The values of extrapolation function  $Y$  calculated at different molalities and at different temperature were regressed using the least-squares program so that ten parameters,  $q_i$ , and are listed below:

$$q_0 = 2.25, q_1 = -314.33, q_2 = -0.004, \\ q_3 = 10.691, q_4 = -1538.14, q_5 = -0.019, \\ q_6 = -29.485, q_7 = 4245.025, q_8 = 0.051, \\ q_9 = -3.456, q_{10} = 495.94, q_{11} = 0.0061.$$

*Partial molal volume  $\bar{V}_B$ .* is an important thermodynamic property of solution and is calculated conveniently from the apparent molal volume:

$$\bar{V}_B = {}^{\phi}V_B + m(\partial^{\phi}V_B/\partial m)_{p,T}, \quad (25)$$

**Table 4.** The values of the parameters  $A_i$  in equation (30) at 278.15 to 308.15 K

| $m$ ,<br>mol kg <sup>-1</sup> | $A_1$ ,<br>kg m <sup>-3</sup> | $-A_2$ ,<br>kg m <sup>-3</sup> K | $-A_3$ ,<br>kg m <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> | $s \times 10^3$ | $m$ ,<br>mol <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> | $A_1$ ,<br>kg m <sup>-3</sup> | $-A_2$ ,<br>kg m <sup>-3</sup> K | $-A_3$ ,<br>kg m <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> | $s \times 10^3$ |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|-----------------|---|-------------------------------|----------------------------------|--|-----------------|
| 0.0550                        | 1.708                         | 239.909                          | 0.003  | 0.350           | 0.6744                                      | 8.567                         | 1221.471                         | 0.015  | 4.000           |
| 0.1110                        | 1.346                         | 187.317                          | 0.002  | 0.180           | 0.7867                                      | 10.445                        | 1494.245                         | 0.018  | 6.000           |
| 0.2220                        | 1.352                         | 184.451                          | 0.002  | 0.250           | 0.9026                                      | 11.708                        | 1671.163                         | 0.020  | 6.000           |
| 0.3344                        | 3.223                         | 453.500                          | 0.006  | 9.800           | 1.0175                                      | 13.178                        | 1881.493                         | 0.023  | 6.000           |
| 0.4476                        | 5.162                         | 732.513                          | 0.009  | 2.000           | 1.1328                                      | 14.824                        | 2117.787                         | 0.026  | 7.000           |
| 0.5600                        | 6.675                         | 948.537                          | 0.012  | 3.000           | 1.2486                                      | 16.360                        | 2338.218                         | 0.028  | 8.000           |

**Table 5.** The coefficient of thermal expansion ( $\alpha \times 10^4$ , K<sup>-1</sup>) of the solutions and of pure solvent at 278.15 to 308.15 K

| $m$ , mol kg <sup>-1</sup> | 278.15 K | 283.15 K | 288.15 K | 293.15 K | 298.15 K | 303.15 K | 308.15 K |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0.0000                     | -1.01    | 0.08     | 1.11     | 2.08     | 3.01     | 3.89     | 4.73     |
| 0.0550                     | -4.21    | -3.36    | -2.56    | -1.80    | -1.07    | -0.38    | 0.27     |
| 0.1110                     | -3.84    | -3.01    | -2.21    | -1.46    | -0.75    | -0.07    | 0.58     |
| 0.2220                     | 1.38     | 3.44     | 5.38     | 7.23     | 8.98     | 10.65    | 12.24    |
| 0.3344                     | -4.68    | -1.37    | 1.78     | 4.76     | 7.60     | 10.29    | 12.86    |
| 0.4476                     | -2.60    | 1.69     | 5.76     | 9.62     | 13.30    | 16.79    | 20.11    |
| 0.5600                     | -7.88    | -2.35    | 2.89     | 7.86     | 12.59    | 17.09    | 21.37    |
| 0.6744                     | -13.14   | -6.38    | 0.04     | 6.12     | 11.91    | 17.41    | 22.64    |
| 0.7867                     | -16.00   | -8.44    | -1.27    | 5.54     | 12.00    | 18.15    | 24.01    |
| 0.9026                     | -13.19   | -4.68    | 3.40     | 11.06    | 18.34    | 25.27    | 31.86    |
| 1.0175                     | -13.73   | -4.15    | 4.94     | 13.56    | 21.76    | 29.56    | 36.97    |
| 1.1328                     | -22.22   | -11.64   | -1.61    | 7.91     | 16.96    | 25.57    | 33.76    |
| 1.2486                     | -15.48   | -4.09    | 6.72     | 16.97    | 26.72    | 35.99    | 44.81    |

**Table 6.** The apparent molal expansibility at 278.15 to 308.15 K ( $\phi E \times 10^{-6}$ , cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

| $m$ , mol kg <sup>-1</sup> | 278.15 K | 283.15 K | 288.15 K | 293.15 K | 298.15 K | 303.15 K | 308.15 K |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0.0550                     | -0.059   | -0.063   | -0.067   | -0.071   | -0.075   | -0.078   | -0.082   |
| 0.1110                     | -0.026   | -0.028   | -0.030   | -0.032   | -0.034   | -0.036   | -0.038   |
| 0.2220                     | 0.011    | 0.016    | 0.020    | 0.025    | 0.029    | 0.033    | 0.036    |
| 0.3344                     | -0.012   | -0.005   | 0.002    | 0.009    | 0.015    | 0.021    | 0.027    |
| 0.4476                     | -0.004   | 0.004    | 0.012    | 0.019    | 0.026    | 0.032    | 0.038    |
| 0.5600                     | -0.014   | -0.005   | 0.004    | 0.012    | 0.020    | 0.027    | 0.034    |
| 0.6744                     | -0.020   | -0.011   | -0.002   | 0.007    | 0.015    | 0.023    | 0.031    |
| 0.7867                     | -0.022   | -0.012   | -0.003   | 0.005    | 0.014    | 0.022    | 0.029    |
| 0.9026                     | -0.016   | -0.006   | 0.003    | 0.012    | 0.021    | 0.029    | 0.036    |
| 1.0175                     | -0.015   | -0.005   | 0.005    | 0.014    | 0.023    | 0.031    | 0.039    |
| 1.1328                     | -0.023   | -0.013   | -0.003   | 0.007    | 0.016    | 0.024    | 0.032    |
| 1.2486                     | -0.014   | -0.004   | 0.006    | 0.015    | 0.024    | 0.033    | 0.041    |

where  $m(\partial^\phi V_B/\partial m)_{p,T}$  may be obtained from making the partial derivative of eq (10) with respect to  $m$  at constant  $T$  and  $p$ . The values of  $\bar{V}_B$  calculated from eq (25) are listed in Table 3. The apparent molal expansibility of solute is defined by

$${}^\phi E = (\partial^\phi V_B/\partial T)_p. \quad (26)$$

According to the definition of apparent molal function,  ${}^\phi E$  may be also written by

$${}^\phi E = \frac{1}{n_B} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - n_A \left( \frac{\partial V_A^0}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{\alpha V - \alpha_0 n_A V_A^0}{n_B}, \quad (27)$$

where  $\alpha$  and  $\alpha_0$  are the coefficient of thermal expansion of the solutions and of pure solvent, respectively.

$$\alpha = -(\partial \ln \rho / \partial T)_p, \quad (28)$$

$$\alpha_0 = -(\partial \ln \rho_0 / \partial T)_p. \quad (29)$$

In order to obtain the values of  $\alpha$  and  $\alpha_0$ , the experimental values of  $\rho_0$  and  $\rho$  at constant composition of solution were fitted by the method of least-square with the following empirical equation

$$\rho = A_1 + A_2/T + A_3 T. \quad (30)$$

The values of the parameters  $A_i$  in equation (30) are listed in Table 4. According to equation (28) and (29), the values of  $\alpha$  and  $\alpha_0$  were calculated and are listed in Table 5. Then the apparent molal expansibility may be readily calculated from density and their temperature coefficients by

$${}^\phi E = \frac{1000}{m\rho_0} (\alpha - \alpha_0) + \alpha^\phi V_B \quad (31)$$

the values of  ${}^\phi E$  were calculated using eq (31) and are listed in Table 6.

## CONCLUSION

The volumetric properties of aqueous solution of 1-methyl-3-ethylimidazolium ethyl sulfate IL were determined. Pitzer's parameter for volumetric properties,  $\beta_{MX}^{(0)V}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)V}$ ,  $C_{MX}^V$  obtained from the experimental data and equation (24) may predict the volumetric properties of aqueous EMISE at different molalities and at different temperature.

## REFERENCE

1. D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, and J. E. Turp, *Nature* **323**, 614 (1986).
2. J. L. Anthony, F. J. Maginn, and J. Brennecke, *Phys. Chem. B* **105**, 10942 (2001).
3. J.-Z. Yang, P. Tian, L.-L. He, and W.-G. Xu, *Fluid Phase Equilib.* **204**, 295 (2003).
4. J.-Z. Yang, W.-G. Xu, Q.-G. Zhang, et al., *J. Chem. Thermodyn.* **35**, 1855 (2003).
5. J.-Z. Yang, P. Tian, W.-G. Xu, et al., *Thermochim Acta* (in press).
6. J.-Z. Yang, Y. Jin, Y.-H. Cao, et al., *Chem. J. Chin. Univ.* (in press).
7. J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, et al., *Green Chem.* **4**, 407 (2002).
8. K. S. Pitzer, in *Activity Coefficients in Electrolyte Solution*, Ed. by K. S. Pitzer (CRC, Boca Raton, 1991), Ch. 3.
9. C. E. Harvie and J. H. Weare, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 981 (1980).
10. J.-Z. Yang, D.-Y. Men, C.-Y. Liang, et al., *J. Phys. Chem.* **93**, 7248 (1989).
11. J.-Z. Yang, R.-B. Zhang, H. Xue, and D.-Z. Lu, *Acta Chim. Sin.* **59**, 520–528 (2001).
12. K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **77**, 268 (1973).
13. K. S. Pitzer and G. Mayorga, *J. Phys. Chem.* **77**, 2300 (1973).



УДК 536.7

ADIABATIC COMPRESSIBILITIES OF SOME SYNTHESIZED DERIVATIVES  
OF DIHYDROPYRIMIDINES IN N,N-DIMETHYL FORMAMIDE  
AND DIMETHYL SULFOXIDE AT 298.15 K

© 2010 R. Gajera, R. Bhalodia and S. Baluja

Physical Chemical Laboratory, Department of Chemistry, Saurashtra University, Rajkot (360 005), India  
E-mail: shipra\_baluja@rediffmail.com

Received May 22, 2009

**Abstract** – Sound velocities of solutions of some derivatives of dihydropyrimidines (DHPMs) in N,N-di-methyl formamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were measured at 298.15 K over a wide range of concentration. Adiabatic compressibilities, apparent adiabatic molar compressibilities and apparent adiabatic molar volumes were also evaluated. Results of sound velocity measurements provide useful information about ion–ion and ion–solvent interactions and are of significant help in understanding the behavior of electrolytes in solutions.

INTRODUCTION

Dihydropyrimidines are an important class of compounds, which is becoming increasingly important due to their therapeutic and pharmacological properties [1]. These compounds have emerged as the integral backbones of several calcium channel blockers, antihypertensive agents, and alpha-1a-antagonists [2]. The present study is a part of our systematic investigation of thermodynamic properties of synthesized biologically active dihydropyrimidines in dipolar aprotic solvents. In this paper, the concentration dependence of sound velocity and adiabatic compressibility coefficients for solutions of various substituted dihydropyrimidines in N,N-dimethyl formamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) at 298.15 K are studied. From these data, the apparent adiabatic molar compressibility and apparent adiabatic molar volumes are also calculated.

Results of ultrasonic measurements provide useful information about ion–ion and ion–solvent interactions and are of significant help in understanding the behavior of solutes in solutions.

EXPERIMENTAL

The synthesized dihydropyrimidines were recrystallized in N,N-dimethyl formamide. All the synthesized compounds characterized by IR, NMR and mass spectra. The structure of these compounds is given in Fig. 1.

The solvents DMF and DMSO used in the present work were of AR grade and were purified according to the standard procedure described in [3].

The computation of ultrasonic and thermodynamic properties requires the measurements of ultrasonic velocity (*u*) and density ( $\rho$ ). The densities of pure solvents and their solutions were measured by using a sin-

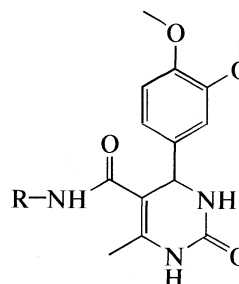
gle capillary pycnometer, made of borosil glass having a bulb capacity of 10 ml. The ultrasonic velocity of pure solvents and their solutions were measured by using Single Crystal Variable Path Ultrasonic Interferometer operating at 2 MHz. The accuracy of density and velocity are  $\pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$  and  $\pm 0.1 \text{ cm/s}$  respectively. All the measurements were carried out at 298.15 K. The uncertainty of temperature is  $\pm 0.1 \text{ K}$  and that of concentration is  $0.0001 \text{ mol/dm}^3$ .

RESULTS AND DISCUSSION

In both DMF and DMSO solutions, density ( $\rho$ ) and ultrasonic velocity (*u*) increase with concentration for all the compounds. The adiabatic (isentropic) compressibility of solution,  $\kappa_s$ , is related to density ( $\rho$ ) and sound velocity (*u*) by the Laplace equation

$$\kappa_s = 1/u^2\rho, \quad (1)$$

which provides the link between thermodynamics and acoustics.



**Fig. 1.** General structure of dihydropyrimidines derivative, where, R = (RVG-1) 4-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (RVG-2) 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (RVG-3) 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (RVG-4) 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (RVG-5) 2-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

**Table 1.** Sound velocities, densities, adiabatic compressibilities, apparent molar adiabatic compressibilities, apparent molar volume and solvation number of pyrimidines in DMF at  $T = 298.15$  K

| $c, M$ | $u \times 10^{-5}, \text{cm s}^{-1}$ | $\rho, \text{g cm}^{-3}$ | $\kappa_S \times 10^{-11}, \text{cm}^2 \text{dyn}^{-1}$ | $\Phi_\kappa \times 10^{-8}$ | $\Phi_V$ | $S_n$ |
|--------|--------------------------------------|--------------------------|---|------------------------------|----------|-------|
| RVG-1  |                                      |                          |   |                              |          |       |
| 0.00   | 1.4516                               | 0.9453                   | 5.02  | —                            | —        | —     |
| 0.01   | 1.4552                               | 0.9494                   | 4.97  | -4.70                        | -353.43  | 2.46  |
| 0.02   | 1.4580                               | 0.9506                   | 4.94  | -2.88                        | -202.52  | 3.20  |
| 0.04   | 1.4604                               | 0.9531                   | 4.91  | -1.45                        | -129.18  | 4.57  |
| 0.06   | 1.4656                               | 0.9555                   | 4.87  | -1.26                        | -103.33  | 4.70  |
| 0.08   | 1.4676                               | 0.9577                   | 4.84  | -0.87                        | -74.31   | 5.42  |
| 0.10   | 1.4688                               | 0.9584                   | 4.83  | -0.42                        | -46.42   | 6.40  |
| RVG-2  |                                      |                          |   |                              |          |       |
| 0.01   | 1.4640                               | 0.9485                   | 4.91  | -9.80                        | -259.01  | 1.04  |
| 0.02   | 1.4648                               | 0.9498                   | 4.90  | -4.84                        | -157.33  | 1.86  |
| 0.04   | 1.4660                               | 0.9516                   | 4.88  | -2.08                        | -83.52   | 3.25  |
| 0.06   | 1.4668                               | 0.9536                   | 4.87  | -1.14                        | -60.67   | 4.39  |
| 0.08   | 1.4676                               | 0.9554                   | 4.85  | -0.65                        | -45.35   | 5.36  |
| 0.10   | 1.4680                               | 0.9571                   | 4.84  | -0.32                        | -34.11   | 6.30  |
| RVG-3  |                                      |                          |   |                              |          |       |
| 0.01   | 1.4548                               | 0.9488                   | 4.97  | -3.77                        | -290.39  | 2.88  |
| 0.02   | 1.4568                               | 0.9491                   | 4.96  | -1.61                        | -115.00  | 4.25  |
| 0.04   | 1.4584                               | 0.9520                   | 4.94  | -0.80                        | -93.36   | 5.77  |
| 0.06   | 1.4604                               | 0.9527                   | 4.92  | -0.17                        | -44.04   | 7.21  |
| 0.08   | 1.4612                               | 0.9543                   | 4.91  | 0.12                         | -29.74   | 8.51  |
| 0.10   | 1.4628                               | 0.9565                   | 4.88  | 0.19                         | -26.30   | 8.96  |
| RVG-4  |                                      |                          |   |                              |          |       |
| 0.01   | 1.4536                               | 0.947                    | 4.99  | -1.15                        | -101.02  | 4.63  |
| 0.02   | 1.4556                               | 0.9474                   | 4.98  | -0.46                        | -31.06   | 5.49  |
| 0.04   | 1.4572                               | 0.9478                   | 4.97  | 0.40                         | 16.39    | 8.27  |
| 0.06   | 1.4588                               | 0.9484                   | 4.95  | 0.65                         | 30.41    | 9.84  |
| 0.08   | 1.4604                               | 0.9489                   | 4.94  | 0.79                         | 40.02    | 10.97 |
| 0.10   | 1.4624                               | 0.9505                   | 4.91  | 0.74                         | 35.17    | 10.82 |
| RVG-5  |                                      |                          |   |                              |          |       |
| 0.01   | 1.4536                               | 0.9494                   | 4.98  | -3.61                        | -353.43  | 3.23  |
| 0.02   | 1.4548                               | 0.9517                   | 4.96  | -2.37                        | -256.60  | 4.12  |
| 0.04   | 1.4568                               | 0.953                    | 4.94  | -0.81                        | -119.63  | 6.07  |
| 0.06   | 1.4580                               | 0.9555                   | 4.92  | -0.41                        | -92.97   | 7.17  |
| 0.08   | 1.4592                               | 0.9577                   | 4.90  | -0.17                        | -74.31   | 8.02  |
| 0.10   | 1.4612                               | 0.9597                   | 4.88  | -0.05                        | -59.92   | 8.39  |

Tables 1 and 2 show the density, velocity and isentropic compressibility of studied compounds in both the solvents. Figure 2 shows the variation of sound velocity ( $u$ ) of pyrimidines in DMF and DMSO at

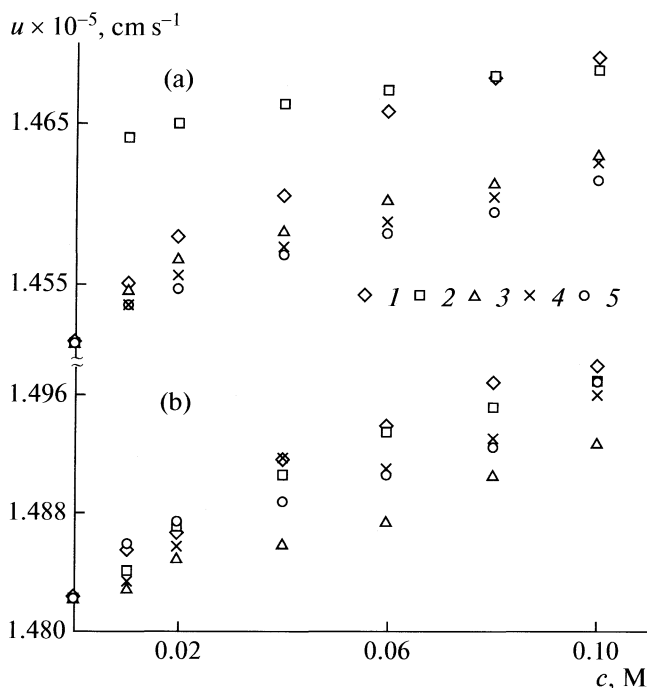
298.15 K. It is observed that velocity increases with increasing concentration of pyrimidines in both the solvents while the adiabatic compressibility decreases with increasing concentration as shown in Fig. 3. The

**Table 2.** Sound velocities, densities, adiabatic compressibilities, apparent molar adiabatic compressibilities, apparent molar volume and solvation number of pyrimidines in DMSO at  $T = 298.15$  K

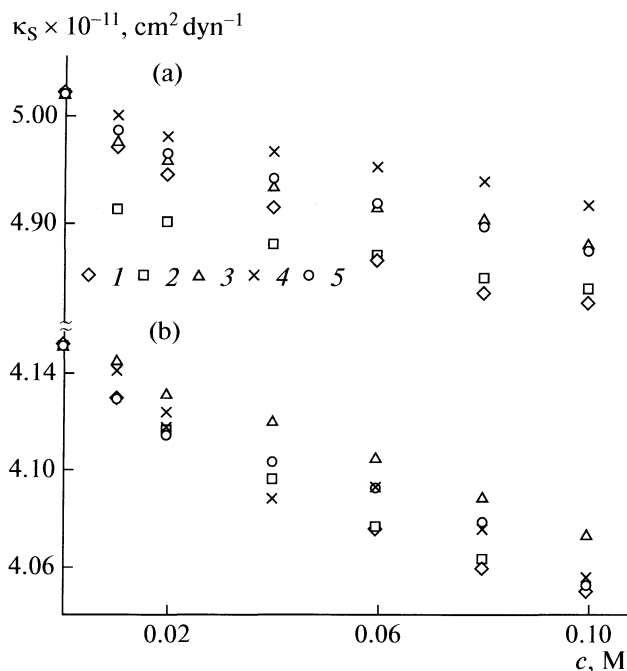
| $c, \text{M}$ | $u \times 10^{-5}, \text{cm s}^{-1}$ | $\rho, \text{g cm}^{-3}$ | $\kappa_S \times 10^{-11}, \text{cm}^2 \text{dyn}^{-1}$ | $\Phi_\kappa \times 10^{-8}$ | $\Phi_V$ | $S_n$ |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------|---|------------------------------|----------|-------|
| RVG-1         |                                      |                          |   |                              |          |       |
| 0.00          | 1.4824                               | 1.0959                   | 4.15  | —                            | —        | —     |
| 0.01          | 1.4856                               | 1.0971                   | 4.13  | -1.18                        | -22.58   | 2.84  |
| 0.02          | 1.4868                               | 1.0982                   | 4.12  | -0.59                        | -17.01   | 3.84  |
| 0.04          | 1.4916                               | 1.0989                   | 4.09  | -0.33                        | 21.39    | 4.12  |
| 0.06          | 1.4936                               | 1.0998                   | 4.07  | -0.01                        | 32.45    | 5.06  |
| 0.08          | 1.4964                               | 1.1004                   | 4.05  | 0.11                         | 42.36    | 5.53  |
| 0.10          | 1.4976                               | 1.1012                   | 4.04  | 0.26                         | 47.26    | 6.33  |
| RVG-2         |                                      |                          |   |                              |          |       |
| 0.01          | 1.4844                               | 1.0971                   | 4.13  | -0.95                        | -22.67   | 3.72  |
| 0.02          | 1.4872                               | 1.0987                   | 4.11  | -0.28                        | -39.93   | 3.15  |
| 0.04          | 1.4904                               | 1.0992                   | 4.09  | -0.13                        | 14.19    | 4.16  |
| 0.06          | 1.4932                               | 1.1005                   | 4.07  | 0.04                         | 21.28    | 4.63  |
| 0.08          | 1.4948                               | 1.1017                   | 4.06  | 0.19                         | 26.83    | 5.31  |
| 0.10          | 1.4964                               | 1.1023                   | 4.05  | -0.58                        | 36.32    | 5.95  |
| RVG-3         |                                      |                          |   |                              |          |       |
| 0.01          | 1.4832                               | 1.0965                   | 4.14  | 0.62                         | 32.15    | 5.78  |
| 0.02          | 1.4852                               | 1.0973                   | 4.13  | 0.20                         | 24.03    | 6.22  |
| 0.04          | 1.4860                               | 1.0994                   | 4.12  | 0.35                         | 10.10    | 7.87  |
| 0.06          | 1.4876                               | 1.1009                   | 4.10  | 0.40                         | 15.89    | 8.28  |
| 0.08          | 1.4904                               | 1.101                    | 4.08  | 0.48                         | 35.71    | 8.36  |
| 0.10          | 1.4924                               | 1.1026                   | 4.07  | 0.46                         | 34.72    | 8.31  |
| RVG-4         |                                      |                          |   |                              |          |       |
| 0.01          | 1.4836                               | 1.0974                   | 4.14  | -0.36                        | -50.00   | 4.72  |
| 0.02          | 1.4860                               | 1.0982                   | 4.12  | -0.43                        | -17.19   | 4.08  |
| 0.04          | 1.4916                               | 1.0992                   | 4.08  | -0.45                        | 14.19    | 3.73  |
| 0.06          | 1.4908                               | 1.0996                   | 4.09  | 0.20                         | 34.94    | 5.90  |
| 0.08          | 1.4928                               | 1.101                    | 4.07  | 0.24                         | 34.80    | 6.24  |
| 0.10          | 1.4956                               | 1.1027                   | 4.05  | 0.20                         | 32.68    | 6.13  |
| RVG-5         |                                      |                          |   |                              |          |       |
| 0.01          | 1.4860                               | 1.0969                   | 4.12  | -1.26                        | -4.35    | 2.66  |
| 0.02          | 1.4876                               | 1.0985                   | 4.11  | -0.92                        | -30.66   | 3.29  |
| 0.04          | 1.4888                               | 1.0996                   | 4.10  | -0.08                        | 5.46     | 5.18  |
| 0.06          | 1.4904                               | 1.1003                   | 4.09  | 0.21                         | 24.85    | 6.36  |
| 0.08          | 1.4920                               | 1.1017                   | 4.07  | 0.29                         | 27.55    | 6.94  |
| 0.10          | 1.4964                               | 1.1026                   | 4.05  | 0.22                         | 34.49    | 6.40  |

decrease in adiabatic compressibility is attributed to the fact that the dihydropyrimidines (DHPM) molecules in dilute solutions are considerably ionized and these ions are surrounded by a layer of solvent molecules firmly

bound and oriented toward the ions. The orientation of solvent molecules around the ions is attributed to the influence of the electrostatic field of the ions, which lowers the compressibility of the DHPMs solutions [4].



**Fig. 2.** Variation of sound velocity ( $u$ ) of DHPMs against concentration in (a) DMF and (b) DMSO; (1) RVG-1, (2) RVG-2, (3) RVG-3, (4) RVG-4, (5) RVG-5.



**Fig. 3.** Variation of isentropic compressibility ( $\kappa_S$ ) of DHPMs against concentration in (a) DMF and (b) DMSO; (1)–(5) see Fig. 2.

The results of adiabatic compressibility have also been explained in terms of Bachem's equation [5]

$$\kappa_S = \kappa_{S1} + Ac + Bc^{3/2}, \quad (2)$$

where  $A$  and  $B$  are constants,  $c$  is the molar concentration of DHPMs, and  $\kappa_S$  and  $\kappa_{S1}$  are the adiabatic com-

pressibilities of the solution and solvent respectively. The constants  $A$  and  $B$  have been determined from the intercept and slope of the plots of  $(\kappa_S - \kappa_{S1})/c$  vs.  $c^{1/2}$  and are recorded in Table 3. It is observed that for all the compounds in both the solvents,  $A$  values are negative whereas  $B$  values are positive. The negative  $A$

**Table 3.** Bachem's, Gucker's and Masson's constants of Pyrimidines in DMF and DMSO at 298.15 K

| Compounds | $-A \times 10^{11}, \text{dyn}^{-1} \text{cm}^{-3} \text{mol}^{-1}$ | $B \times 10^{11}, \text{dyn}^{-1} \text{cm}^{-1/2} \text{mol}^{-3/2}$ | $-\phi_k \times 10^8, \text{dyn}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $S_k \times 10^8, \text{dyn}^{-1} \text{cm}^{-3/2} \text{mol}^{-3/2}$ | $-\phi_v, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $S_v, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|-----------|---|--|--|---|--|------------------------------------|
| DMF       |   |  |  |   |  |                                    |
| RVG-1     | 4.629   | 8.7972   | 3.3025   | 8.8136  | 252.31                                 | 1804.3                             |
| RVG-2     | 4.8972  | 10.098   | 39784  | 11.617  | 113.15                                 | 817.66                             |
| RVG-3     | 3.7944  | 8.242  | 3.0021   | 10.745  | 134                                    | 1205.1                             |
| RVG-4     | 2.7633  | 6.2117   | 2.0558   | 10.839  | 6.4976                                 | 590.72                             |
| RVG-5     | 3.6667  | 7.7383   | 2.0841   | 6.5901  | 155.94                                 | 988.95                             |
| DMSO      |   |  |  |   |  |                                    |
| RVG-1     | 2.742   | 5.6196   | 1.3065   | 5.0384  | 25.027                                 | 819.51                             |
| RVG-2     | 1.8766  | 2.5988   | 0.9653   | 3.5489  | 0.5184                                 | 359.72                             |
| RVG-3     | 1.3760  | 2.4847   | 0.0474   | 1.8949  | 7.6917                                 | 419.02                             |
| RVG-4     | 1.3568  | 1.3155   | 0.6134   | 2.9043  | 57.559                                 | 1632.2                             |
| RVG-5     | 2.8254  | 7.1072   | 2.1338   | 9.1884  | 10.126                                 | 450.73                             |

and positive  $B$  suggests solute–solvent interactions in the system.

Further, the apparent molar compressibility ( $\Phi_k$ ) were calculated by the following equation [6]

$$\Phi_k = [(\rho_0\kappa_S - \rho\kappa_{S1})(1000/c\rho_0)] + [\kappa_{S1}M_2/\rho_0], \quad (3)$$

where  $M_2$  is the molar mass of the compounds and  $\rho$  and  $\rho_0$  are the densities of solutions and solvent respectively. The apparent molar volume ( $\Phi_V$ ) can be calculated according to the equation [7]

$$\Phi_V = M/\rho - 1000(\rho - \rho_0)/\rho c, \quad (4)$$

where  $M$  is the molar mass of the solution.

The values of apparent molar compressibility ( $\Phi_k$ ) and apparent molar volume ( $\Phi_V$ ) are also reported in Tables 1 and 2. It is observed that apparent molar compressibility increases with increasing concentration for DMF whereas in DMSO, these values decrease except RVG-1.

Whereas in DMF, the values of apparent molar volume ( $\Phi_V$ ) are found to be negative for most of the DHPMs except RVG-4, which suggests that when a small amount of compound is added to the solvent, there is an initial decrease in the molar volume of the solvent. This may be due to the phenomenon of electrostriction [8, 9].

Further, apparent molar compressibility and apparent molar volume of solutions are fitted to Gucker's [10] and Masson's [11] relations:

$$\phi_k = \phi_k^\circ + S_k c^{1/2}, \quad (5)$$

$$\phi_V = \phi_V^\circ + S_V c^{1/2}, \quad (6)$$

where  $\phi_k^\circ$  and  $\phi_V^\circ$  are limiting apparent molar compressibility and limiting apparent molar volume, respectively;  $S_k$  and  $S_V$  are constants. The values of  $\phi_k^\circ$ ,  $\phi_V^\circ$ , and constants  $S_k$  and  $S_V$ , have been obtained from the intercept and slope of the plots of  $\phi_k$  vs  $c^{1/2}$  and  $\phi_V$  vs  $c^{1/2}$  and are values given in Table 3.

For DMF and DMSO, the values of  $\phi_k^\circ$  and  $\phi_V^\circ$  are negative for all the compounds. The negative value of  $\phi_k^\circ$  and  $\phi_V^\circ$  proves predominance of solute–solvent interactions [9]. Similarly, higher values of  $S_k$  and  $S_V$  also suggest predominance of solute–solvent interactions for all the compounds in DMF and DMSO. Thus, in DMF and DMSO solute–solvent interactions predominate.

The solvation number ( $S_n$ ) can be calculated according to the equation [12]

$$S_n = M_2/M_1[1 - \kappa_S/\kappa_{S1}][100 - W]/W, \quad (7)$$

where  $W$  is the number of grams of solute in 100 gm of the solution;  $M_1$  and  $M_2$  are the molar masses and  $\kappa_{S1}$  and  $\kappa_S$  are isentropic compressibility of solvent and

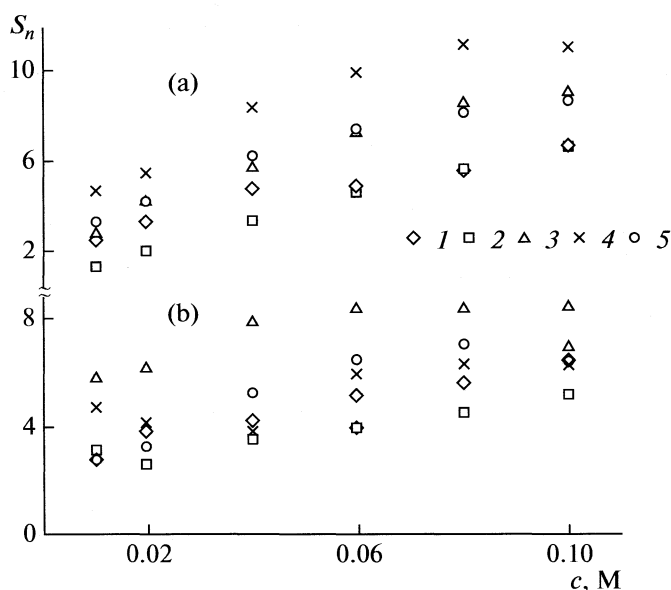


Fig. 4. Variation of solvation number ( $S_n$ ) of DHPMs against concentration in (a) DMF and (b) DMSO; (1)–(5) see Fig. 2.

solute respectively. These evaluated values are given in Tables 1 and 2 for both the solvents.

Figure 4 shows the plot of solvation number ( $S_n$ ) vs. concentration in both the solvents. The interactions occurring in different solutions can also be confirmed by the solvation number, which is measure of structure forming or structure breaking tendency. In both the solvents, solvation number is found to increase with increasing concentration. However, in DMSO solutions, slight decrease in  $S_n$  is observed for RVG-2 and RVG-4 whereas for others there is slight increase at lower concentrations. Thus, the overall finding suggests that the studied compounds exhibit solute–solvent interactions which suggest structure forming tendency of these compounds in both the solvents.

## REFERENCES

1. P. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.* **23**, 360 (1893).
2. J. J. Baldwin, D. A. Claremon, and D. E. McClure, *5-Acetyl-3,4,5,6-tetrahydro-4-oxo-2,6-methano-2H-1,3,5-benzothiazocine(-benzodiazocine)-11-carboxylates. Useful as calcium channel blockers*, US Pat. 4609494 (1986).
3. J. A. Riddick, W. B. Bunger, and T. Sakano, *Organic Solvents – Physical Properties and Methods of Purification*, 4th ed., Techn. of Chem. II (Wiley Intersci.,).
4. S. Prakash, F. M. Icinaporia, and J. D. Pandey, "Structural Study of the Complex Barium Citrate by Ultrasonic Waves," *J. Phys. Chem.* **68**, 3078 (1964).

5. C. Bachem, *Z. Phys. A* **107**, 541 (1986).
6. C. V. Surayanarayana and K. J. Kuppusami, *Acoust. Soc. Ind.* **4**, 75 (1976).
7. P. R. Chawdhury, *Ind. J. Chem.* **7**, 692 (1969).
8. K. N. Mehrotra, K. Tandon, and M. K. Rawat, "Ultrasonic Studies of Molecular Interactions in the Solution of Manganese Soaps," *J. Chem. Eng. Data* **37**, 303 (1992).
9. P. S. Nikam and A. R. Hiray, "Temperature and Concentration Dependence of Ultrasonic Velocity and Allied Parameters of Monochloroacetic Acid in Ethanol-Nitrobenzene Mixtures," *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **29**, 601 (1991).
10. F. T. Gucker, *Chem. Rev.* **64**, 111 (1993).
11. D. O. Masson, "Solute Molecular Volumes in Relation to Solvation and Ionization," *Philos. Mag.* **8**, 218 (1929).
12. A. Passynsky, *Acta Phys. Chem.* **22**, 317 (1943).

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУТИЛПРОИЗВОДНЫХ  
ФЕРРОЦЕНА© 2010 г. О. В. Кроль, А. И. Дружинина, Р. М. Варущенко, П. А. Жижко,  
М. Д. Решетова, Н. Е. Борисова, Н. В. ЧеловскаяМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет  
E-mail: varusch@thermo.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2009 г.

Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость изобутирилферроцена,  $C_5H_5FeC_5H_4-COCH(CH_3)_2$ . Определены чистота, температура и энтальпия плавления вещества и рассчитаны основные термодинамические функции в конденсированном состоянии при 298.15 К. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены чистота и термодинамические характеристики плавления изобутилферроцена,  $C_5H_5FeC_5H_4-CH_2CH(CH_3)_2$ . Образец вещества синтезирован восстановлением изобутирилферроцена, который получен прямым ацилированием ферроцена.

*бис*(Циклопентадиенил)железо (ферроцен) и его производные широко используются в медицине и технике в качестве кроветворных и противораковых препаратов, металлических покрытий, электронных материалов и высокооктановых добавок к моторным топливам [1]. Термодинамические свойства производных ферроцена мало изучены. В работах [2–4] нами определены давления насыщенных паров, низкотемпературные теплоемкости и основные термодинамические функции ферроценилметанола, бензоилферроцена, бензилферроцена, пропионилферроцена и *n*-пропилферроцена; критический анализ имеющихся в литературе данных представлен в [4, 5]. Настоящая работа продолжает проведенные ранее исследования и посвящена определению низкотемпературной теплоемкости и термодинамических свойств изобутирилферроцена (ИБРФ) и изобутилферроцена (ИБФ) (рис. 1).

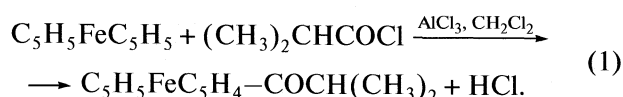
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Синтез и очистка веществ

Для получения надежных данных по термодинамическим свойствам веществ необходимы образцы достаточной степени чистоты, что потребовало усовершенствования методики синтеза и очистки производных ферроцена. Изобутирилферроцен (ИБРФ) синтезировали ацилированием ферроцена, а изобутилферроцен (ИБФ) – восстановлением ИБРФ. Синтез ИБРФ, основанный на реакции Фриделя–Крафтса, описан в работах [6, 7]. Методика синтеза ряда других моноацилферроценов усовершенствована в работе [8]. Эта методика использована нами для синтеза

ИБРФ. Подбор условий проведения реакции (соотношение реагентов, температура и время реакции) позволил получить удовлетворительный выход изобутирилферроцена и минимизировать содержание примесей в продуктах реакции (ферроцен и 1,1'-дибутирилферроцен).

Образец ИБРФ получен взаимодействием эквимолярных количеств реагентов – ферроцена и хлорангидрида изомаляной кислоты в присутствии безводного хлорида алюминия в среде безводного метиленхлорида:



Выделение полученного образца проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле в темноте для исключения окисления продукта, находящегося в адсорбированном состоянии. Непрореагировавший ферроцен элюировали из ре-

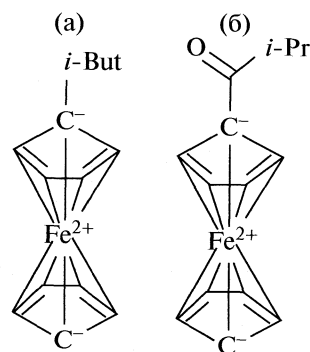


Рис. 1. Схематическое изображение изобутилферроцена (а) и изобутирилферроцена (б).

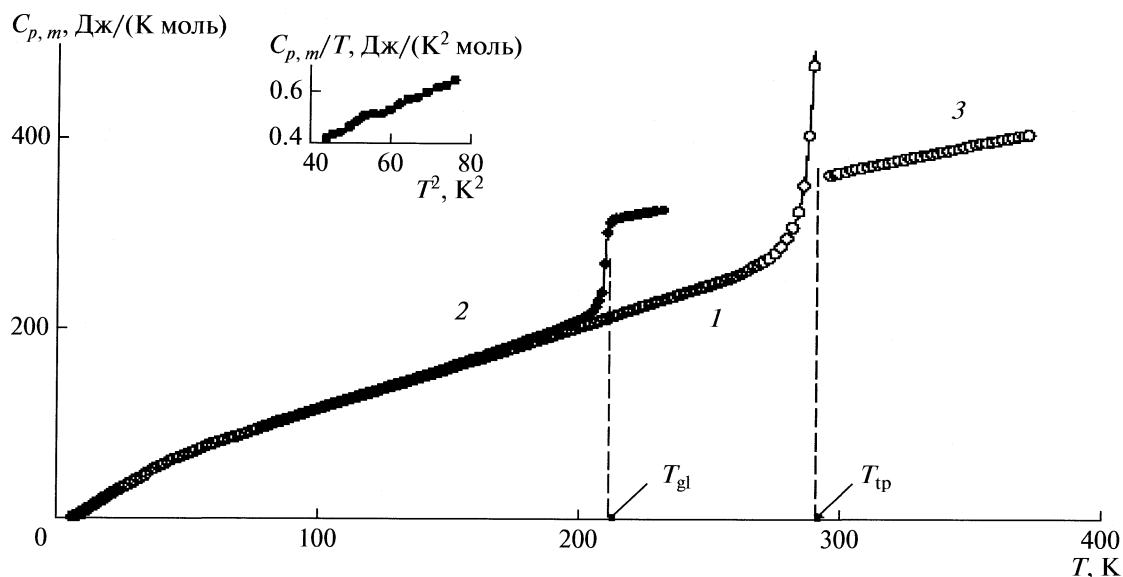
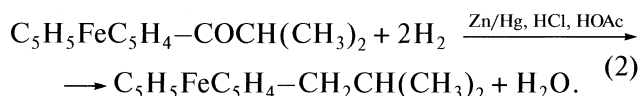


Рис. 2. Молярная теплоемкость кристаллического (1), стеклообразного (2) и жидкого (3) изобутирилферроцена в зависимости от температуры. На вставке: зависимость  $C_{p,m}/T = f(T^2)$  в гелиевой области температур.

акционной смеси петролейным эфиром, а изобутирилферроцен – диэтиловым эфиром. Образец ИБРФ, полученный после отгонки растворителя, представлял собой темно-бурую жидкость с характерным запахом. Вещество очищали двойной перегонкой в вакууме. Для исследования термодинамических свойств отбирали фракцию с температурой кипения 399–403 К (0.4 кПа).

Изобутилферроцен синтезирован в условиях реакции Клемменсена восстановлением ИБРФ амальгамой цинка в солянокислой среде:



Выделение ИБФ из реакционной смеси проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле в темноте. Изобутилферроцен элюировали из реакционной массы петролейным эфиром. После отгонки растворителя вещество дважды перегоняли в вакууме и отбирали фракцию с температурой кипения 378–379 К (0.26 кПа). Полученный образец представлял собой темно-бурую вязкую жидкость.

Анализ образцов ИБРФ и ИБФ методом ЯМР ( $\text{DMSO-d}_6$ , Advance, 400 МГц, отношение сигнал/шум не превышало 15000) показал отсутствие примесей. Чистота изобутирилферроцена, найденная методом адиабатической калориметрии, равна  $98.95 \pm 0.30$  мол. %, а чистота изобутилферроцен по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) составляла  $99.0 \pm 0.4$  мол. %.

#### Термодинамические свойства производных ферроцена

Теплоемкость и термодинамические свойства изобутирилферроцена и изобутилферроцена определяли методом адиабатической калориметрии (АК). Теплоемкость ИБРФ измеряли в автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре, работающем под управлением компьютерно-измерительной системы АК-9.02. Устройство калориметра и методика измерений описаны в работах [3, 9]. Калориметрическая ячейка состоит из титанового контейнера для вещества и адиабатической оболочки. Температура ячейки измеряется в шкале МТШ-90 железо-родиевым термометром сопротивления, смонтированным на внутренней поверхности оболочки. Разность температур между контейнером и оболочкой измеряется 11-ти спайной дифференциальной термопарой: сплав (Cu + 0.1% Fe)/хромель. Точность измерения температуры контейнера с веществом составляет  $\pm 1 \times 10^{-2}$  К. Адиабата поддерживается цифровым регулированием с помощью системы АК-9.02 с точностью  $\pm 0.5 \times 10^{-3}$  К. Погрешности измерения теплоемкости составляли 1.5–2% в интервале температур 5–20 К, 0.5–1% между 20 и 80 К и 0.1–0.3% выше 80 К.

Теплоемкость изобутирилферроцена (рис. 2) измеряли при давлении его насыщенного пара в области температур 6.6–372 К с использованием хладагентов: жидких гелия и азота. При быстром охлаждении ( $\sim 1$  К/мин) жидкого образца от комнатной температуры до 77.4 К происходило его стеклование. Теплоемкость вещества в стеклообразном состоянии измеряли в области температур 78–212 К. Кривая  $C_{p,m}(T)$  стекла содержит G-пе-



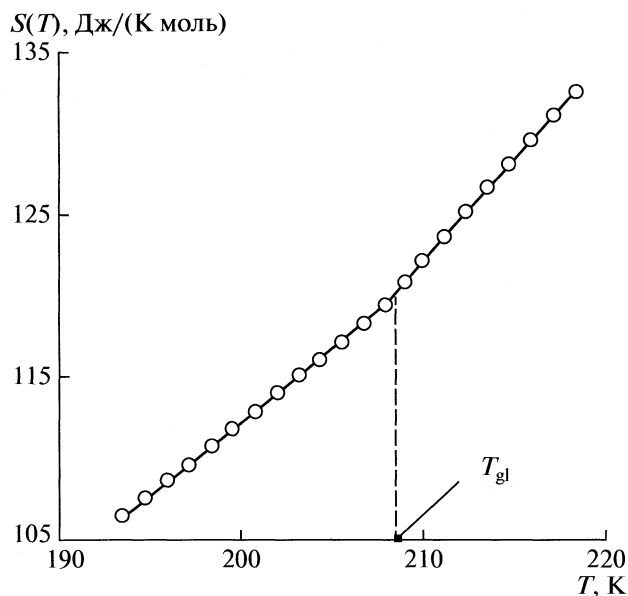


Рис. 3. Температурная зависимость энтропии стеклообразного состояния изобутирилферроцена.

реход, соответствующий расстеклованию образца. G-переход происходил в интервале температур 199.6–212.4 К и сопровождался скачком теплоемкости  $\Delta C_{p,m} = 95.60$  Дж/(К моль). Температуру расстеклования  $T_{gl} = 207.40 \pm 0.30$  К определяли аналогично работе [10] по точке перегиба кривой зависимости энтропии аморфного образца от температуры (рис. 3). При измерении теплоемкости в области переохлажденной жидкости (231–231.5 К) наблюдали самопроизвольное интенсивное тепловыделение и резкое падение теплоемкости вследствие кристаллизации вещества. В табл. 1 приведены теплоемкости  $C_{p,m}$  аморфного образца ИБРФ. Различие между величинами  $C_{p,m}$  и  $C_{sat,m}$  не принимали в расчет, так как оно меньше погрешности измерения  $C_{sat,m}$ .

После завершения процесса кристаллизации образец медленно охлаждали до 77.4 К и затем закаливали в течение суток для получения стабильной кристаллической фазы. Теплоемкость кристалла изобутирилферроцена измеряли в 470 точках с шагом по температуре 0.1–1.0 К в гелиевой области температур и 1.0–2.0 К – в азотной области. Теплоемкость образца составила от 67 до 83% от общей теплоемкости контейнера с веществом. В зависимости от исследуемого интервала температур и измеряемой теплоемкости (нормальной или возмущенной) температурный ход калориметра и время достижения температурного равновесия составляли  $(0.5\text{--}90) \times 10^{-3}$  мК/с и 60–600 с соответственно.

Температуру тройной точки определяли калориметрическим методом исследования зависимости равновесной температуры плавления  $T_i$  от обратной

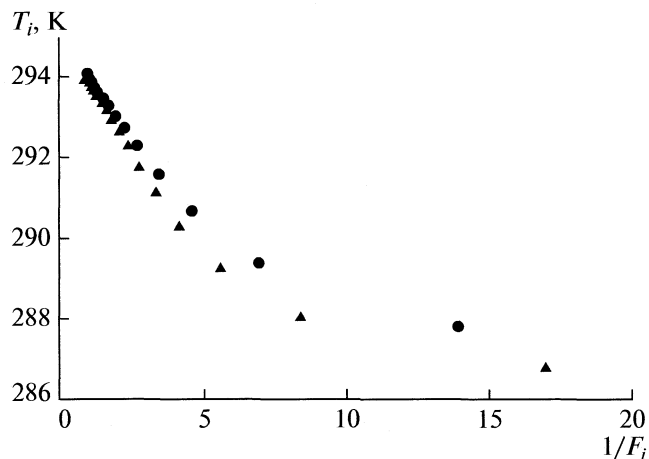


Рис. 4. Зависимость равновесной температуры ( $T_i$ ) от обратной величины мольной доли расплава ( $1/F_i$ ) изобутирилферроцена.

величины мольной доли расплава вещества,  $1/F_i$  (табл. 2). Зависимости  $T_i = f(1/F_i)$ , полученные в двух опытах, имеют вогнутую форму (рис. 4), что, согласно работам Александрова [11, 12], имеет место как в случае образования твердых растворов примесей в веществе, так и при неустановившемся температурном равновесии в калориметре в начале и конце плавления. Для доказательства образования твердого раствора рассчитан коэффициент распределения примесей между кристаллической и жидкой фазами по методу Мэстранжелло и Дорнте [13]. Отличное от нуля значение коэффициента  $k = 0.01$  доказывает образование твердого раствора примесей в изобутирилферроцене, поэтому мольную долю примесей рассчитывали методом Смита–Александрова [12], а температуру тройной точки – методом Россини и соавт. [14]. В работе [11] для расчета величин  $T_{tp}$  рекомендуется использовать значения  $1.2 \leq 1/F_i \leq 10.0$ , при которых неравновесность состояния образца оказывает меньшее влияние. Эта рекомендация учтена при расчете величин  $T_{tp}$  и  $N_2$  из калориметрических данных.

Величины  $T_i$  и  $1/F_i$  дробного плавления вещества аппроксимировали методом наименьших квадратов (МНК) по уравнению [14]:

$$T_i, \text{ К} = a + b/F_i, \quad R^2 = 0.956, \quad (3)$$

где  $a$  – температура тройной точки чистого вещества,  $T_{tp}(T_0) = 294.61$  К,  $b = (T_1 - T_0) = -0.83$  – депрессия тройной точки, вызванная примесями, и  $T_1 = 293.78$  К – температура тройной точки для полностью расплавленного образца ( $F_i = 1$ ),  $R^2$  – коэффициент корреляции.

**Таблица 1.** Экспериментальная молярная теплоемкость ( $C_{p,m}$ , Дж/(К моль)) изобутирилферроцена в стеклообразном состоянии

| $T, K$ | $C_{p,m}$ | $T, K$ | $C_{p,m}$ | $T, K$ | $C_{p,m}$ |
|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|
| 79.18  | 98.886    | 130.30 | 144.86    | 182.53 | 193.38    |
| 80.51  | 100.08    | 131.51 | 146.01    | 183.74 | 194.59    |
| 81.72  | 101.32    | 132.73 | 147.11    | 184.95 | 195.77    |
| 82.93  | 102.54    | 133.94 | 148.13    | 186.16 | 197.03    |
| 84.14  | 103.90    | 135.16 | 149.15    | 187.38 | 198.30    |
| 85.36  | 105.05    | 136.37 | 150.30    | 188.59 | 199.57    |
| 86.57  | 106.27    | 137.59 | 151.45    | 189.81 | 200.89    |
| 87.78  | 107.34    | 138.81 | 152.46    | 191.03 | 202.15    |
| 88.99  | 108.48    | 140.02 | 153.50    | 192.24 | 203.51    |
| 90.21  | 109.57    | 141.24 | 154.61    | 193.46 | 204.84    |
| 91.42  | 110.68    | 142.45 | 155.71    | 194.68 | 206.11    |
| 92.64  | 111.77    | 143.67 | 156.79    | 195.89 | 207.59    |
| 93.85  | 112.81    | 144.89 | 157.99    | 197.12 | 208.96    |
| 95.06  | 113.99    | 146.10 | 158.98    | 198.34 | 210.42    |
| 96.28  | 115.06    | 147.32 | 160.26    | 199.57 | 212.35    |
| 97.49  | 116.17    | 148.53 | 161.32    | 202.02 | 216.16    |
| 98.71  | 117.17    | 149.75 | 162.36    | 203.24 | 218.83    |
| 99.93  | 118.29    | 150.96 | 163.45    | 204.46 | 221.71    |
| 101.14 | 119.40    | 152.18 | 164.59    | 205.67 | 225.80    |
| 102.36 | 120.47    | 153.40 | 165.57    | 206.85 | 232.69    |
| 103.57 | 121.53    | 154.61 | 166.78    | 207.99 | 240.59    |
| 104.78 | 122.59    | 155.83 | 167.91    | 209.05 | 271.58    |
| 106.00 | 123.70    | 157.04 | 169.10    | 210.08 | 303.69    |
| 107.21 | 124.77    | 158.26 | 170.14    | 211.19 | 314.48    |
| 108.42 | 125.80    | 159.47 | 171.23    | 212.37 | 317.78    |
| 109.64 | 126.84    | 160.69 | 172.37    | 213.57 | 318.96    |
| 110.85 | 127.89    | 161.90 | 173.49    | 214.75 | 319.62    |
| 112.07 | 128.94    | 164.33 | 175.92    | 215.96 | 320.35    |
| 113.28 | 129.98    | 165.54 | 177.06    | 217.16 | 321.00    |
| 114.50 | 131.03    | 166.76 | 178.25    | 218.36 | 321.45    |
| 115.71 | 132.12    | 167.97 | 179.37    | 219.56 | 321.94    |
| 116.92 | 133.11    | 169.19 | 180.50    | 220.77 | 322.88    |
| 118.14 | 134.24    | 170.40 | 181.63    | 221.97 | 323.57    |
| 119.36 | 135.30    | 171.62 | 182.80    | 223.17 | 324.16    |
| 120.57 | 136.32    | 172.83 | 183.94    | 224.37 | 324.73    |
| 121.79 | 137.43    | 174.04 | 185.07    | 225.57 | 325.44    |
| 123.00 | 138.50    | 175.26 | 186.25    | 226.78 | 326.08    |
| 124.22 | 139.49    | 176.47 | 187.44    | 227.98 | 326.66    |
| 125.43 | 140.54    | 177.69 | 188.61    | 229.18 | 327.14    |
| 126.65 | 141.68    | 178.90 | 189.74    | 231.56 | 328.19    |
| 127.86 | 142.76    | 180.10 | 190.99    |        |           |
| 129.08 | 143.80    | 181.32 | 192.07    |        |           |

Примечание. Молярная масса изобутирилферроцена равна 256.121 г/моль.

**Таблица 2.** Пример калориметрического опыта по исследованию равновесной температуры плавления ( $T_i$ ) в зависимости от обратной величины мольной доли расплава ( $1/F_i$ ) изобутирилферроцена

| $T_i$ , К | $q_i$ , Дж | $1/F_i$ | $T_{i(\text{расч.})}$ , К |
|-----------|------------|---------|---------------------------|
| 287.81    | 5.777      | 13.97   | 283.55                    |
| 289.40    | 5.761      | 6.99    | 289.10                    |
| 290.69    | 5.761      | 4.66    | 290.96                    |
| 291.64    | 5.761      | 3.50    | 291.89                    |
| 292.30    | 5.761      | 2.80    | 292.44                    |
| 292.76    | 5.761      | 2.33    | 292.81                    |
| 293.09    | 5.762      | 2.00    | 293.08                    |
| 293.34    | 5.761      | 1.75    | 293.28                    |
| 293.53    | 5.762      | 1.56    | 293.43                    |
| 293.68    | 5.762      | 1.40    | 293.56                    |
| 293.81    | 5.761      | 1.27    | 293.66                    |
| 293.91    | 5.762      | 1.17    | 293.74                    |
| 294.01    | 5.761      | 1.08    | 293.81                    |
| 294.09    | 5.761      | 1       | 293.88                    |
|           |            | 0       | 294.68                    |

Обозначение:  $q_i$  – количество энергии, поглощенной для расплава  $F_i$  мольной доли вещества.

Мольную долю примесей  $N_2$  определяли методом Смита–Александрова для бинарной системы с твердым раствором [12]:

$$\ln\left[-\frac{dT_i}{d(1/F_i)}\right] = \ln\left\{\frac{N_2}{A_{\text{cr}}}(1-k')^2\right\} - k'\ln(1/F_i), \quad (4)$$

где  $k'$  – коэффициент распределения примесей между твердой и жидкой фазами,  $A_{\text{cr}}$  – криоскопическая постоянная вещества. Уравнение (4) позволяет определить коэффициент  $k'$  непосредственно из экспериментальной зависимости  $T_i = f(1/F_i)$  и затем рассчитать мольную долю примесей  $N_2$  с использованием криоскопической постоянной  $A_{\text{cr}}$ , полученной методом [14] из данных табл. 2.

**Таблица 3.** Температуры тройной точки ( $T_{\text{тр}}$ ), энтальпии ( $\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ$ ) и энтропии ( $\Delta_{\text{fus}}S_m^\circ$ ) плавления, чистота ( $N_1$ ), изобутирилферроцена (ИБРФ) и изобутилферроцена (ИБФ), полученные методами адиабатической калориметрии (АК) и ДСК соответственно; температура расстеклования ( $T_{\text{гл}}$ ) изобутирилферроцена

| Соединения | $T_{\text{гл}}$ , К | $T_{\text{тр}}$ , К | $\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ$ , кДж/моль | $\Delta_{\text{fus}}S_m^\circ$ , Дж/(К моль) | $N_1$ , мол. %   |
|------------|---------------------|---------------------|---|--|------------------|
| ИБРФ (АК)  | $207.4 \pm 0.3$     | $294.61 \pm 0.40$   | $15.05 \pm 0.08$                          | $51.18 \pm 0.27$                             | $98.95 \pm 0.30$ |
| ИБФ (ДСК)  | –                   | $280.3 \pm 0.5$     | $15.9 \pm 0.9$                            | $56.7 \pm 3.2$                               | $99.0 \pm 0.4$   |

Примечание. Для ИБРФ величины  $T_{\text{тр}}$  и  $N_1$  определены по данным двух дробных плавлений,  $\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ$  – среднее значение из двух калориметрических опытов, погрешности величин  $T_{\text{тр}}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ$  и  $\Delta_{\text{fus}}S_m^\circ$ , оценены с учетом критерия Стьюдента.

Для этого значения  $\ln\left[-\frac{dT_i}{d(1/F_i)}\right]$  и  $\ln(1/F_i)$  при

разных температурах аппроксимировали МНК линейным уравнением. На основе полученных значений  $k' = -0.588$ ,  $\ln\{N_2/A_{\text{cr}}(1-k')^2\} = 0.236$  и  $A_{\text{cr}} = 0.020855$  рассчитаны мольные доли примеси  $N_2 = 0.01045$  и основного вещества  $N_1 = 0.98955$ .

Энтальпию плавления ИБРФ определяли в адиабатическом калориметре методом непрерывного ввода энергии с учетом поправок на изменения энтальпии невозмущенного кристалла, жидкости и пустого контейнера в температурном интервале плавления (табл. 3). Температуру, энтальпию плавления и чистоту ИБФ определяли в дифференциальном сканирующем калориметре теплопроводящего типа фирмы Mettler, DSC-30. Прибор предназначен для изучения тепловых эффектов в области температур 130–870 К. Калориметрические измерения проводили в токе инертного газа (аргон); скорость нагревания ячеек калориметра составляла 1–3 К/мин. Методику тепловых и температурных измерений проверяли путем определения температуры и энтальпии плавления эталонного образца индия. Надежность определения чистоты исследуемого вещества контролировали по стандартному образцу диметилтерефталата чистотой 99.5%. Термодинамические свойства изобутирилферроцена не представлялось возможным получить методом ДСК, так как в условиях проведения опыта вещество не удалось закристаллизовать.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 3 приведены чистота и термодинамические характеристики плавления и расстеклования исследованных веществ. Соотношение между температурами расстеклования и тройной точки изобутирилферроцена  $T_{\text{гл}}/T_{\text{тр}} \approx 2/3$  является типичным для стекол [15]. Молярные теплоемкости ИБРФ в области температур 6–372 К аппроксимировали степенными полиномами:

$$C_{p,m} = \sum A_i \{(T - A_k)/B_k\}^i, \quad (5)$$

Таблица 4. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций изобутирилферроцена

| $T, K$   | $C_{p,m}, \text{Дж}/(\text{К моль})$ | $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0),$<br>кДж/моль | $S_m^\circ(T) - S_m^\circ(0),$<br>Дж/(К моль) | $-\{G_m^\circ(T) - G_m^\circ(0)\},$<br>кДж/моль |
|----------|--------------------------------------|--|---|---|
| кристалл |                                      |  |   |   |
| 5        | 1.546                                | 0.002832                                   | 0.9952  | 0.002144  |
| 10       | 7.555                                | 0.02342                                    | 3.611   | 0.01269   |
| 15       | 16.36                                | 0.08279                                    | 8.305   | 0.04179   |
| 20       | 25.56                                | 0.1877                                     | 14.28   | 0.09790   |
| 25       | 33.95                                | 0.3370                                     | 20.91   | 0.1858  |
| 30       | 41.17                                | 0.5250                                     | 27.75   | 0.3075  |
| 35       | 49.52                                | 0.7532                                     | 35.25   | 0.4805  |
| 40       | 57.24                                | 1.021                                      | 42.38   | 0.6746  |
| 45       | 63.37                                | 1.323                                      | 49.49   | 0.9042  |
| 50       | 69.21                                | 1.654                                      | 56.47   | 1.169   |
| 55       | 75.19                                | 2.015                                      | 63.35   | 1.469   |
| 60       | 80.65                                | 2.405                                      | 70.13   | 1.802   |
| 65       | 85.22                                | 2.820                                      | 76.77   | 2.170   |
| 70       | 89.53                                | 3.257                                      | 83.24   | 2.570   |
| 75       | 94.31                                | 3.716                                      | 89.58   | 3.002   |
| 80       | 99.52                                | 4.201                                      | 95.83   | 3.465   |
| 90       | 108.9                                | 5.244                                      | 108.1   | 4.485   |
| 100      | 117.7                                | 6.377                                      | 120.0   | 5.626   |
| 110      | 126.4                                | 7.598                                      | 131.7   | 6.885   |
| 120      | 135.0                                | 8.905                                      | 143.0   | 8.259   |
| 130      | 143.5                                | 10.30                                      | 154.2   | 9.745   |
| 140      | 152.0                                | 11.77                                      | 165.1   | 11.34   |
| 150      | 160.5                                | 13.34                                      | 175.9   | 13.05   |
| 160      | 169.1                                | 14.98                                      | 186.5   | 14.86   |
| 170      | 177.7                                | 16.72                                      | 197.0   | 16.78   |
| 180      | 186.5                                | 18.54                                      | 207.4   | 18.80   |
| 190      | 195.4                                | 20.45                                      | 217.8   | 20.93   |
| 200      | 204.4                                | 22.45                                      | 228.0   | 23.15   |
| 210      | 213.4                                | 24.54                                      | 238.2   | 25.49   |
| 220      | 222.5                                | 26.72                                      | 248.3   | 27.92   |
| 230      | 231.4                                | 28.99                                      | 258.4   | 30.45   |
| 240      | 240.1                                | 31.34                                      | 268.5   | 33.09   |
| 250      | 249.1                                | 33.79                                      | 278.4   | 35.82   |
| 260      | 259.7                                | 36.33                                      | 288.4   | 38.66   |
| 270      | 271.0                                | 38.98                                      | 298.4   | 41.59   |
| 280      | 282.3                                | 41.75                                      | 308.5   | 44.62   |
| 290      | 293.6                                | 44.63                                      | 318.6   | 47.76   |
| 294.61   | 298.7                                | 46.00                                      | 323.2   | 49.22   |
| жидкость |                                      |  |   |   |
| 294.61   | 365.5                                | 61.05                                      | 374.3   | 49.22   |
| 298.15   | $367.5 \pm 0.7$                      | $62.61 \pm 0.15$                           | $379.6 \pm 1.2$                               | $50.57 \pm 0.36$                                |
| 300      | 368.6                                | 63.29                                      | 381.9   | 51.28   |
| 310      | 374.2                                | 67.02                                      | 394.0   | 55.12   |
| 320      | 379.9                                | 70.79                                      | 406.0   | 59.13   |
| 330      | 385.5                                | 74.62                                      | 417.8   | 63.25   |
| 340      | 391.3                                | 78.50                                      | 429.4   | 67.50   |
| 350      | 397.5                                | 82.45                                      | 440.8   | 71.83   |
| 360      | 403.1                                | 86.45                                      | 452.1   | 76.31   |
| 370      | 407.9                                | 90.51                                      | 463.2   | 80.87   |

где  $A_k$  и  $B_k$  – масштабировующие коэффициенты,  $i$  – степени полиномов, равные 3–11. Средне-квadraticные отклонения (СКО) вычисленных (сглаженных) значений  $C_{p,m}$  (табл. 4) от экспериментальных находятся в пределах 0.6–2.2% при  $T < 20$  К, 0.4–0.6% в интервале 20–80 К и 0.1–0.2% выше 80 К.

Как видно из сопоставления данных табл. 1, 4 и рис. 2, теплоемкости кристалла и стекла в области температур 78–120 К близки в пределах погрешности измерений  $\pm 0.2\%$ . При этих температурах метастабильное состояние вещества, по-видимому, представляло собой смесь кристаллов со стеклом. Теплоемкости ИБРФ, измеренные в интервале 80–85 К с использованием жидких гелия и азота, согласуются в пределах  $\pm 0.1$ – $0.2\%$ , что доказывает надежность поддержания адиабаты в калориметрических опытах при применении обоих хладагентов. Значения теплоемкостей, измеренные после многократных перекристаллизаций вещества, согласуются в пределах погрешностей, что подтверждает образование стабильной кристаллической фазы для измерения теплоемкости, определения температуры тройной точки и энтальпии плавления ИБРФ.

Экстраполяцию теплоемкости к  $T \rightarrow 0$  К проводили на основе данных  $C_{p,m}$  в области гелиевых температур от 6.56 до 8.72 К по уравнению:

$$C_{p,m}/T = \alpha T^2 + \gamma, \quad (6)$$

где  $\alpha = (6.605 \pm 0.144) \times 10^{-3}$  Дж/(К<sup>4</sup> моль) и  $\gamma = 0.144 \pm 0.015$  Дж/(К<sup>2</sup> моль). СКО рассчитанных значений  $C_{p,m}$  от экспериментальных в этом интервале температур составляет 2.2%, что находится в пределах экспериментальных погрешностей. Величина свободного члена  $\gamma$ , отличная от нуля, доказывает наличие остаточной энтропии при  $T \rightarrow 0$  К, что можно объяснить присутствием 1.05 мол. % примесей в образце ИБРФ. Характеристическая температура Дебая  $\Theta_D = 57.0 \pm 0.2$  К рассчитана по уравнению:

$$C_{p,m} = nD(\Theta_D/T), \quad (7)$$

где  $n = 3$  – число степеней свободы и  $D$  – функция теплоемкости Дебая.

Термодинамические функции ИБРФ получены численным интегрированием сглаженных значений теплоемкости от 5 К до 370 К для кристаллической и жидкой фаз вещества и суммированием энтальпии и энтропии плавления. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций ИБРФ приведены в табл. 4.

Изменение энтропии  $S_m^\circ(T) - S_m^\circ(0) = 379.6 \pm \pm 1.2$  Дж/(К моль) изобутирилферроцена в жид-

ком состоянии при  $T = 298.15$  К сопоставлено с соответствующей величиной  $377.6 \pm 0.8$  Дж/(К моль) изобутилферроцена, полученной в работе [16]. Разность между этими величинами ( $\Delta S = 2.0$  Дж/(К моль)) согласуется в пределах погрешностей с изменением энтропии (1.4 Дж/(К моль)), оцененным по аддитивной схеме Бенсона для замены  $\text{CH}_2$ -группы на СО-группу при переходе от ИБФ к ИБРФ. Таким образом, величины изменения энтропий, полученные для двух исследованных бутилпроизводных ферроцена, взаимно согласованы, что является косвенным подтверждением их достоверности.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-02-17435а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И.* // Методы элементарной органической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983. 544 с.
2. *Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Krol O.V. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 594.
3. *Krol O.V., Druzhinina A.I., Varushchenko R.M. et al.* // Ibid. 2008. V. 40. P. 549.
4. *Krol O.V., Druzhinina A.I., Varushchenko R.M. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. № 2. С. 263.
5. *Дорофеева О.В., Варущенко Р.М.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 1955.
6. *Stephenson R.J.* // Brit. Patent 864197, Mar. 29, 1961. Chem. Abs. 1961. Т. 55. 17647.
7. *Rosenblum M., Banerjee A.K., Danieli N. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 316.
8. *Баженова М.А., Богуш С.С., Гербст А.Г. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2575.
9. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
10. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н.* // Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Нижний Новгород: ННГУ, 1999. 274 с.
11. *Александров Ю.А.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1965. 160 с.
12. *Александров Ю.И., Беляков В.И., Самарина В.М.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 1131.
13. *Mastrangelo S.V., Dornte R.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 23. P. 6200.
14. *Mair B.J., Glasgow Jr. A.R., Rossini F.D.* // J. Res. Nat. Bur. Standards, US. 1941. V. 26. P. 591.
15. *Smith C.P.* // Physics and Chemistry of the Organic Solid State / Ed. by D. Fox, M.M. Labes, A. Weissberger. N.Y.: Interscience, 1963. P. 697.
16. *Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Кроль О.В. и др.* // Журн. физ. химии. В печати.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ СИЛАНОВ

© 2010 г. В. Н. Дибривный, Ю. П. Павловский, Ю. Я. Ван-Чин-Сян

Национальный университет “Львовская политехника”

E-mail: vdibriv@polynet.lviv.ua

Поступила в редакцию 17.04.2009 г.

Приведены результаты экспериментального определения энтальпий сгорания и образования для четырех пероксизамещенных силанов, у которых атом кремния непосредственно связан с одной или несколькими пероксидными группами. Определены групповой вклад  $[O-(Si)(O)]$  и поправка на парное взаимодействие пероксидных групп.

Повышенная термическая устойчивость и низкая чувствительность кремнийсодержащих пероксидов к механическим воздействиям делает их удобным высокотемпературным источником свободных радикалов в реакциях полимеризации и вулканизации синтетических каучуков и обуславливает актуальность дальнейшего исследования их физико-химических свойств.

В настоящей работе приводятся результаты определения энтальпий образования в жидком и газообразном состоянии соединений, у которых атом кремния непосредственно связан с одной или несколькими пероксидными группами. Объектами исследования стали жидкие:

- I – *трет*-бутилперокси-триметилсилан  $(CH_3)_3COOSi(CH_3)_3$ ;  
 II – ди-*трет*-бутилпероксиддиметилсилан  $[(CH_3)_3COO]_2Si(CH_3)_2$ ;  
 III – три-*трет*-бутилпероксидсиметилсилан  $[(CH_3)_3COO]_3SiCH_3$ ;  
 IV – три-*трет*-бутилпероксидвинилсилан  $[(C_3H_7)COO]_3SiCH=CH_2$ .

Такое исследование расширяет банк данных по энтальпиям образования кремнийсодержащих пероксидов, позволяет определить неизвестные групповые вклады в соответствующих аддитивных схемах и соответственно увеличивает круг соединений, для которых можно достаточно точно рассчитать энтальпии образования. Ранее энтальпия образования соединения I определена в [1]. При расчете энтальпии образования авторы использовали значение стандартной энтальпии образования гидратированного аморфного диоксида кремния – 870.86 кДж/моль, а сейчас его рекомендованное значение составляет  $-939.39 \pm 0.52$  кДж/моль [2]. Кроме того, повторное определение энтальпий сгорания и испарения пероксида I позволяет оценить погрешность определения энтальпийных

характеристик, вызванную различиями в методиках определения.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кремнийорганических пероксидов осуществляли взаимодействием эквимолекулярных количеств соответствующих замещенных хлорсиланов с *трет*-бутилгидропероксидами в петролейном или диэтиловом эфире в присутствии аммиака при 0°C [3]. После удаления летучих примесей вещества очищали молекулярной перегонкой вакуумированием в течение 4–6 ч при температуре 323 К и давлении 0.3–0.4 кПа.

Состав синтезированных образцов идентифицировали: а) по элементному анализу; б) определением активного кислорода и в) методом ИК-спектроскопии. Индивидуальность соединений подтверждали методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-25; высота пластины 20 см, элюент: смесь эфир – гексан (1 : 3); проявитель – N,N-диметил-*n*-дифенилендиаминдигидрохлорид.

Чистоту соединений определяли методом жидкостной хроматографии высокого давления с помощью системы, состоявшей из насоса, УФ- и рефрактометрического детекторов, колонки “Seracon SGX CN” (длина – 150 мм, диаметр – 3.3 мм, размер частиц – 7 мкм). Элюент: смесь гептан – изопропанол в соотношении 98 : 8 (по объему). Содержание основного компонента составляло не менее 99.1 мас. %. для всех исследованных соединений. Природу примесей установить не удалось.

Энтальпии испарения изученных соединений определяли на теплопроводящем калориметре МИД-200 с использованием стандартной ампульной методики [4]. Согласно методике были изготовлены стеклянные ячейки, плотно входящие в рабочие гнезда калориметра. Вакуум в ячейках обеспечивался с помощью вакуумного поста с остаточным давлением в системе не более  $10^{-2}$  Па.

Навеску вещества (точность взвешивания  $\pm 10^{-5}$  г) герметизировали запаиванием в тонкостенной стеклянной ампуле объемом  $\sim 1$  мл и помещали на дно стеклянной ячейки. Температуру калориметра выставляли в пределах  $298.0 \pm 0.3$  К и поддерживали с точностью  $\pm 0.03$  К. Ампулу разбивали стеклянным бойком с внутренним ферромагнитным стержнем, приводимым в движение электромагнитной катушкой. Тепловой эффект от механического движения бойка при разбивании ампулы определяли в отдельных опытах. Он оказался ниже чувствительности калориметра. Навеску вещества испаряли полностью. Испаренное вещество конденсировали на ловушке с жидким азотом вне калориметра.

Быстрое испарение вещества в калориметрической ячейке приводит к неравновесности этого процесса. Известно [5], что энтальпия парообразования в равновесных условиях  $\Delta_v H$  и “наблюдаемая”  $\Delta_v H'$  связаны соотношением:

$$\Delta_v H - \Delta_v H' = (1 - p_1/p_0)RT, \quad (1)$$

где  $p_1$  – давление насыщенного пара вещества при температуре  $T$ ,  $p_0$  – внешнее давление.

Давление насыщенных паров изученных пероксидов на несколько порядков меньше внешнего давления. Поэтому пренебрежение слагаемым  $p_1 RT/p_0$  вносит систематическую погрешность экспериментального измерения, не превышающую  $3 \times 10^{-2}$  Дж или 0.02%. Таким образом, в опытах реально измеряли изменение внутренней энергии при испарении вещества  $\Delta_v U$ .

$$\Delta_v H' = \Delta_v H - RT = \Delta_v U. \quad (2)$$

Чувствительность калориметра  $K = 7.05 \pm 0.12$  Вт В<sup>-1</sup> – отношение мощности теплового потока через измерительную ячейку к термо-ЭДС, вызываемой этим потоком, определяли при помощи электрического сигнала. Однако при таком способе калибровки возможны ошибки измерения, обусловленные несоответствием месторасположения калибровочных нагревателей, встроенных в калориметр и ампулу с испаряемыми веществами. Поэтому для исключения систематической погрешности калориметр дополнительно калибровали с использованием трех жидких веществ: *n*-декана, *n*-додекана и *n*-тетрадекана с надежно определенными энтальпиями испарения: ( $\Delta_v H$ , кДж/моль):  $51.38 \pm 0.13$ ,  $61.31 \pm 0.25$  и  $71.09 \pm 0.33$  и с давлениями насыщенного пара при 298 К: 173, 16.0 и 1.3 Па соответственно [6].

Образцы калибровочных веществ квалификации “х.ч.” (для хроматографии) очищали согласно [7] от ненасыщенных и разветвленных изомеров обработкой хлорсульфоновой кислотой, промывали водой до нейтральной реакции, высушивали над безводным хлористым кальцием, перегоняли под небольшим вакуумом и хранили над металлическим натрием. Показатели преломления ото-

бранных фракций калибровочных веществ соответственно составили 1.4118, 1.4117 и 1.4288.

Чистоту образцов подтверждали при помощи хроматографа Цвет-106 с дифференциальным пламенно-ионизационным детектором на колонках длиной 3 м и диаметром 3.5 мм, наполненных SE-30 (5%) на хроматоне N-AW с размером частиц 0.125–0.160 мм. Для декана, додекана и тетрадекана выставляли температуру колонок: 100, 120 и 150°C и температуру испарителя: 225, 250 и 300°C соответственно. Расход газов (см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>): гелий – 20, водород – 15, воздух – 200. Содержание основного вещества для этих соединений составляло:  $99.8 \pm 0.1$ ,  $99.8 \pm 0.1$  и  $99.6 \pm 0.1$  мас. % соответственно.

Чувствительность калориметра ( $K$ ) с учетом уравнения (2) рассчитывали по формуле:

$$K = m\Delta_v U/M\Sigma, \quad (3)$$

где  $m$  – масса испаренного вещества;  $M$  – молекулярная масса вещества,  $\Sigma$  – показатели цифрового интегратора по окончании опыта. Первичные данные по калибровке калориметра приведены в табл. 1, в которой  $\tau$  – продолжительность опыта от момента разбивания ампулы до выхода калориметра на исходный режим.

Как следует из табл. 1, чувствительность калориметра в пределах точности эксперимента оказалась одинаковой для всех трех калибровочных веществ с различными давлениями пара и после совместной обработки с учетом коэффициента Стьюдента для 5%-ного уровня значимости составила  $7.130 \pm 0.036$  Вт В<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о том, что теплофизические свойства ячеек МИД-200 обеспечивают испаряющуюся навеску вещества требуемым количеством энергии без заметного понижения собственной температуры. В то же время чувствительность, определенная испарением веществ, несколько отличается от чувствительности электрической калибровки  $K = 7.05 \pm 0.12$  Вт В<sup>-1</sup>. Это указывает на влияние месторасположения нагревателей и подчеркивает, что калибровка по веществам проведена не напрасно.

Энтальпии испарения исследованных пероксидов определяли по той же методике, что и при калибровке калориметра. Изменение внутренней энергии испарения рассчитывали по формуле:

$$\Delta_v U = K\Sigma/m. \quad (4)$$

Первичные результаты опытов по определению энтальпии испарения исследованных пероксидов при 298.15 К приведены в табл. 2.

Энтальпии сгорания пероксидов определяли на модернизированном калориметре В-08 МА, оснащенном изотермической оболочкой (точность поддержания температуры  $\pm 0.003$  К). Энергетический эквивалент калориметрической системы  $W = 14730.0 \pm 5.0$  Дж В<sup>-1</sup> определяли в серии из 24 опытов сжиганием эталонной бензойной

Таблица 1. Результаты калибровки калориметра

| №   | $T, K$ | $\tau, c$ | $m \times 10^3, g$ | $\Sigma, Bc$ | $K, Bt B^{-1}$ |
|---|--------|-----------|--------------------|--------------|----------------|
| <i>n</i> -декан, $\Delta_v H' = 48.90$ кДж/моль, $M = 142.286$      |        |           |                    |              |                |
| 1   | 297.6  | 4480      | 35.91              | 1.7369       | 7.105          |
| 2   | 297.7  | 4006      | 33.59              | 1.6084       | 7.177          |
| 3   | 297.7  | 4125      | 34.85              | 1.6866       | 7.101          |
| 4   | 297.8  | 3280      | 31.21              | 1.5024       | 7.139          |
| 5   | 297.8  | 4521      | 99.29              | 4.7831       | 7.134          |
| 6   | 297.9  | 4300      | 95.19              | 4.5584       | 7.177          |
| 7   | 298.3  | 4095      | 79.90              | 3.8211       | 7.186          |
|   |        |           |                    |              | среднее 7.146  |
| <i>n</i> -додекан, $\Delta_v H' = 58.82$ кДж/моль, $M = 170.340$    |        |           |                    |              |                |
| 1   | 297.9  | 4943      | 106.15             | 5.1616       | 7.101          |
| 2   | 298.0  | 3581      | 29.72              | 1.4470       | 7.092          |
| 3   | 298.0  | 3993      | 44.00              | 2.1448       | 7.084          |
| 4   | 298.4  | 3759      | 43.17              | 2.0871       | 7.142          |
| 5   | 298.3  | 3872      | 48.09              | 2.3144       | 7.175          |
| 6   | 297.7  | 3893      | 41.32              | 1.9920       | 7.163          |
|   |        |           |                    |              | среднее 7.126  |
| <i>n</i> -тетрадекан, $\Delta_v H' = 68.61$ кДж/моль, $M = 198.394$ |        |           |                    |              |                |
| 1   | 298.0  | 5120      | 181.13             | 8.7876       | 7.120          |
| 2   | 298.0  | 4197      | 105.43             | 5.1204       | 7.107          |
| 3   | 298.0  | 4995      | 97.61              | 4.7281       | 7.139          |
| 4   | 297.8  | 5048      | 126.24             | 6.1181       | 7.136          |
| 5   | 298.3  | 4732      | 69.04              | 3.3640       | 7.097          |
| 6   | 297.7  | 4480      | 56.68              | 2.7603       | 7.101          |
|   |        |           |                    |              | среднее 7.117  |

Примечание. Среднее значение по трем веществам  $K = 7.130 \pm 0.036$  Вт  $B^{-1}$ .

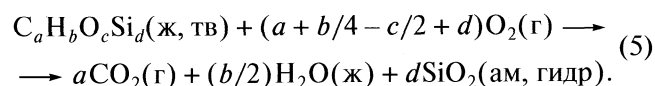
кислоты марки К-1 (содержание основного компонента  $99.995 \pm 0.001$  мол. %; теплота сгорания с учетом фактора Джессупа – 26429.8 Дж/г).

Процесс сжигания проводили со взрывом. Для этого образцы исследованных пероксидов, предварительно замороженные в жидком азоте в тонкостенных стеклянных ампулах, герметично запаивали в пламени кислородной горелки. Поджигание ампул инициировали малым брикетом эталонной бензойной кислоты с впрессованной хлопчатобумажной нитью. Начальное давление кислорода, предварительно очищенного от горючих примесей, углекислого газа и воды, составляло  $2.94 \times 10^6$  Па. Начальная температура главного периода во всех экспериментах составляла 298.15 К. После каждого сжигания проводили количественный анализ продуктов сгорания на присутствие оксида и диоксида углерода, сажи и азотной кислоты. Количество образовавшегося диоксида углерода определяли по методу Россини [8] с точностью  $\pm 10^{-4}$  г. Надежность газового анализа под-

тверждена серией экспериментов по сжиганию стандартной бензойной кислоты при определении энергетического эквивалента. Содержание оксида углерода контролировали в отдельных опытах при помощи индикаторных трубок с точностью  $\pm 10^{-6}$  г. Небольшие количества сажи, которая иногда образовывалась на стенках платинового тигля, определяли весовым методом с точностью  $\pm 5 \times 10^{-6}$  г.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения энергий сгорания  $\Delta U_B$  соединений отнесены к реакции:



При расчете учитывали поправки на сгорание бензойной кислоты  $Q_{\text{БК}}$ , хлопчатобумажной нити  $Q_{\text{Н}}$ , образование сажи  $Q_{\text{С}}$ , и раствора азотной кис-



Таблица 2. Первичные данные опытов по испарению пероксидов

| №   | $T, K$ | $\tau, c$ | $m \times 10^{-3}, g$ | $\Sigma, B c$ | $\Delta U, Дж г^{-1}$   |
|---|--------|-----------|-----------------------|---------------|-------------------------|
| <i>трет</i> -бутилперокситриметилсилан (I)    |        |           |                       |               |                         |
| 1   | 298.0  | 5100      | 52.13                 | 1.5604        | 213.0                   |
| 2   | 297.8  | 5560      | 60.65                 | 1.7815        | 209.0                   |
| 3   | 297.9  | 5000      | 37.76                 | 1.1015        | 207.6                   |
| 4   | 298.3  | 4600      | 36.64                 | 1.0753        | 208.8                   |
| 5   | 298.3  | 5000      | 51.83                 | 1.5489        | 212.7                   |
|   |        |           |                       |               | среднее $210.2 \pm 3.1$ |
| <i>ди-трет</i> -бутилпероксидиметилсилан (II) |        |           |                       |               |                         |
| 1   | 297.8  | 4990      | 60.89                 | 1.9900        | 232.5                   |
| 2   | 297.8  | 5150      | 57.85                 | 1.8656        | 229.5                   |
| 3   | 298.0  | 4670      | 56.11                 | 1.8160        | 230.3                   |
| 4   | 298.2  | 4300      | 62.87                 | 2.0454        | 231.5                   |
| 5   | 298.0  | 5200      | 60.71                 | 1.9756        | 231.6                   |
|   |        |           |                       |               | среднее $231.1 \pm 1.5$ |
| <i>три-трет</i> -бутилпероксиметилсилан (III) |        |           |                       |               |                         |
| 1   | 298.0  | 6700      | 87.68                 | 2.8225        | 229.1                   |
| 2   | 298.0  | 5100      | 43.28                 | 1.3904        | 228.7                   |
| 3   | 298.3  | 4100      | 46.61                 | 1.4720        | 224.8                   |
| 4   | 297.9  | 4700      | 67.24                 | 2.1291        | 225.4                   |
| 5   | 297.9  | 3800      | 19.27                 | 0.6124        | 226.1                   |
|   |        |           |                       |               | среднее $226.8 \pm 2.4$ |
| <i>три-трет</i> -бутилпероксивинилсилан (IV)  |        |           |                       |               |                         |
| 1   | 297.8  | 7730      | 68.68                 | 2.0694        | 214.2                   |
| 2   | 298.3  | 9220      | 86.15                 | 2.5838        | 213.4                   |
| 3   | 298.0  | 7800      | 62.70                 | 1.8756        | 212.9                   |
| 4   | 298.1  | 7400      | 59.64                 | 1.7725        | 211.5                   |
| 5   | 298.1  | 8100      | 61.95                 | 1.8731        | 215.2                   |
|   |        |           |                       |               | среднее $213.4 \pm 1.7$ |

лоты  $Q_{HNO_3}$ , используя следующие данные по теплоте сгорания в условиях бомбы: хлопчатобумажная нить 16704.2 Дж/г [9], сажа 32800 Дж/г [10], образование азотной кислоты 59 кДж/моль [8]. Количество углекислого газа, который образуется при сжигании 1 г хлопчатобумажной нити, определено экспериментально и составляет 1.6284 г.

Результаты определения энергий сгорания  $\Delta U_B$  исследованных пероксидов представлены в табл. 3. Принятые обозначения:  $m$  – масса исходного образца,  $\Delta T$  – истинный подъем температуры в опыте,  $Q_{\Sigma}$  – общее количество выделившейся энергии,  $m^{эксп}/m^{расч}$  – отношение количества углекислого газа, найденного по газовому анализу, к количеству углекислого газа, рассчитанному по навеске. Стандартные энтальпии сгорания  $\Delta_c H_{298.15}^{\circ}$  пероксидов вычислены на основе их теп-

лоты сгорания с учетом поправки Уошберна  $\pi$  и поправки на работу расширения  $\Delta nRT$ . Для расчета стандартных энтальпий образования исследованных соединений в конденсированном состоянии использовали следующие ключевые величины  $\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$  кДж/моль:  $-285.830 \pm 0.042$  ( $H_2O, ж$ );  $-393.514 \pm 0.046$  ( $CO_2, г$ ) [11];  $-939.39 \pm 0.52$  ( $SiO_2, ам. гидрат.$ ) [4].

Сравнение энтальпии образования *трет*-бутилперокситриметилсилана, полученной нами ( $-541.9 \pm 4.1$  кДж/моль) и авторами [3], пересчитанное согласно [4] ( $-523.1 \pm 13.4$  кДж/моль) показывает достаточную согласованность величин с учетом различий в методиках сжигания и испарения.

Результаты экспериментального определения энтальпий испарения  $\Delta_v H$ , сгорания и образования пероксидов в жидком  $\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$  ( $ж$ ) и газообразном

Таблица 3. Результаты экспериментального определения энергии сгорания

| $m$ , г                                       | $\Delta T$ , В | $Q_{\Sigma}$ , Дж | $Q_{б.к.}$ , Дж | $Q_H$ , Дж | $Q_{HNO_3}$ , Дж | $Q_c$ , Дж | $-\Delta U_B$ , Дж г <sup>-1</sup> | $m^{эксп}/m^{расч}$ |
|---|----------------|-------------------|-----------------|------------|------------------|------------|------------------------------------|---------------------|
| <i>трет</i> -бутилперокситриметилсилан (I)    |                |                   |                 |            |                  |            |                                    |                     |
| 0.13562                                       | 0.3889         | 5729.2            | 1620.0          | 67.7       | 4.7              | 22.3       | 30120                              | 0.9937              |
| 0.11113                                       | 0.3416         | 5031.5            | 1682.3          | 60.1       | 6.8              | 25.2       | 30100                              | 0.9888              |
| 0.14996                                       | 0.5952         | 5766.8            | 1211.5          | 86.2       | 13.6             | 23.6       | 30128                              | 0.9914              |
| 0.21670                                       | 0.5383         | 7844.4            | 1317.3          | 71.5       | 17.3             | 27.9       | 30105                              | 0.9912              |
| 0.16872                                       | 0.5083         | 7487.1            | 2388.7          | 64.8       | 16.2             | 30.2       | 30122                              | 0.9932              |
| 0.14759                                       | 0.4232         | 6233.3            | 1781.9          | 49.8       | 10.5             | 31.2       | 30117                              | 0.9949              |
| среднее 30115 ± 11                            |                |                   |                 |            |                  |            |                                    |                     |
| <i>ди-трет</i> -бутилпероксидиметилсилан (II) |                |                   |                 |            |                  |            |                                    |                     |
| 0.08802                                       | 0.2700         | 3976.9            | 1107.1          | 78.1       | 10.5             | —          | 31745                              | 0.9953              |
| 0.13111                                       | 0.3917         | 5796.6            | 1615.1          | 72.3       | 6.3              | 11.1       | 31715                              | 0.9894              |
| 0.15581                                       | 0.4266         | 6283.8            | 1350.6          | 66.9       | 10.0             | 22.0       | 31715                              | 0.9872              |
| 0.17585                                       | 0.4566         | 6725.5            | 1122.5          | 71.7       | 4.7              | 22.0       | 31724                              | 0.9946              |
| 0.22424                                       | 0.5701         | 8387.0            | 1266.0          | 52.5       | 10.5             | 12.7       | 31741                              | 0.9934              |
| 0.18622                                       | 0.5052         | 7441.8            | 1501.7          | 59.0       | 3.7              | 14.4       | 31747                              | 0.9966              |
| среднее 31384 ± 15                            |                |                   |                 |            |                  |            |                                    |                     |
| <i>три-трет</i> -бутилпероксиметилсилан (III) |                |                   |                 |            |                  |            |                                    |                     |
| 0.07099                                       | 0.2554         | 3761.7            | 1630.5          | 43.6       | 3.4              | —          | 29723                              | 0.9878              |
| 0.08473                                       | 0.2781         | 4097.1            | 1532.4          | 72.3       | 4.7              | —          | 29701                              | 0.9886              |
| 0.03808                                       | 0.1956         | 2881.0            | 1697.3          | 58.8       | 2.6              | —          | 29707                              | 0.9922              |
| 0.07958                                       | 0.2169         | 3194.6            | 781.5           | 69.1       | 1.0              | —          | 29730                              | 0.9902              |
| 0.07049                                       | 0.2219         | 3269.2            | 1133.8          | 56.8       | 4.7              | —          | 29712                              | 0.9902              |
| 0.07705                                       | 0.2666         | 3827.5            | 1480.6          | 68.0       | 3.1              | —          | 29718                              | 0.9939              |
| среднее 29714 ± 11                            |                |                   |                 |            |                  |            |                                    |                     |
| <i>три-трет</i> -бутилпероксивинилсилан (IV)  |                |                   |                 |            |                  |            |                                    |                     |
| 0.16844                                       | 0.5423         | 7988.7            | 2074.2          | 69.3       | 16.8             | 26.2       | 34960                              | 0.9942              |
| 0.12793                                       | 0.4300         | 6333.6            | 1845.9          | 55.8       | 16.8             | 19.7       | 34962                              | 0.9915              |
| 0.14481                                       | 0.4585         | 6753.9            | 1661.1          | 73.8       | 15.7             | 26.6       | 34993                              | 0.9926              |
| 0.12596                                       | 0.4261         | 6276.0            | 1825.8          | 67.7       | 12.6             | 23.3       | 34996                              | 0.9966              |
| 0.13269                                       | 0.4480         | 6599.7            | 2007.6          | 59.0       | 8.4              | 21.0       | 34451                              | 0.9944              |
| 0.14312                                       | 0.4796         | 7064.8            | 1999.4          | 75.8       | 10.0             | 16.4       | 34988                              | 0.9977              |
| среднее 34974 ± 17                            |                |                   |                 |            |                  |            |                                    |                     |

$\Delta_f H_{298.15}^\circ$  (г) состояниях представлены в табл. 4. В табл. 4 также представлена энтальпия образования в газообразном состоянии 2,5-диметил-2-*трет*-бутилперокси-5-триметилсиллилпероксигексина-3  $(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C\equiv CC(CH_3)_2OOSi(CH_3)_3$  (V) из работы [12] и энтальпии образования пероксидов, рассчитанные по аддитивной схеме Бенсона [13]  $\Delta_f H_{298.15}^\circ$  (г, расч), с привлечением кремнийсодержащих групповых вкладов из работы [12]. Из энтальпий образования соединений I и V, в молекулах которых атом кремния связан с одной пероксидной группой, определен групповой вклад

[O—(Si)(O)] (–40.56 кДж/моль). Для пероксидов с двумя и тремя пероксидными группами, непосредственно связанными с атомом кремния, энтальпии образования, полученные экспериментальными и расчетными методами, значительно различаются. Причиной отклонения энтальпий образования от аддитивности является взаимодействие пероксидных групп. Для учета этих отклонений для соединений II и III определена поправка на парное взаимодействие пероксидных групп (+48 ± 2 кДж/моль). Соединение IV, кроме трех пероксидных, содержит винильную группу,

Таблица 4. Энтальпии испарения, сгорания и образования исследованных пероксидов (кДж/моль)

| Вещество | $\Delta_v H$     | $-\Delta_c H_{298.15}^\circ$ (ж) | $-\Delta_f H_{298.15}^\circ$ (ж) | $-\Delta_f H_{298.15}^\circ$ (г) |        |
|----------|------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|
|          |                  |                                  |                                  | опыт                             | расчет |
| I        | $36.60 \pm 0.50$ | $5688.0 \pm 3.9$                 | $578.5 \pm 4.0$                  | $541.9 \pm 4.1$                  | 537    |
| II       | $57.11 \pm 0.35$ | $7431.3 \pm 4.4$                 | $873.2 \pm 4.5$                  | $816.1 \pm 4.6$                  | 865    |
| III      | $72.90 \pm 0.75$ | $9243.3 \pm 4.5$                 | $1099.1 \pm 4.6$                 | $1026.2 \pm 4.7$                 | 1170   |
| IV       | $71.31 \pm 0.55$ | $9722.0 \pm 4.6$                 | $1014.0 \pm 4.7$                 | $942.7 \pm 4.8$                  | 1129   |
| V        | $65.4 \pm 1.1$   | $10576.4 \pm 4.0$                | $593.4 \pm 4.0$                  | $528.0 \pm 4.1$                  | 533    |

которая, возможно, требует введения дополнительной поправки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович И.Б., Кипарисова Е.Г., Александров Ю.А. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200. С. 1116.
2. Воронков М.Г., Ключников В.А., Данилова Т.Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 1970.
3. Литковец А.К., Юрженко Т.И. // Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969. С. 73.
4. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Воробьева В.А. // Свидетельство Госстандарта СССР № 46–63, 1963.
5. Morawets E. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 5. P. 1509.
6. Chickoks J.S., Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. V. 32. № 2. P. 519.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.
8. Experimental Thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y., L.: Interscience Publishers, 1956. V. 2. 326 p.
9. Мельник Г.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов.: ЛНУ им. И. Франко, 2000. 18 с.
10. Попов М.М. Термометрия и калориметрия. М.: Изд-во МГУ, 1954. 944 с.
11. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics 1977 // J. Chem. Thermodyn. 1978. № 10. P. 903.
12. Дібрівний В. М. Дис. ... докт. хім. наук. Львів.: ЛНУ ім. І Франка, 2008. 390 с.
13. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.1'128

ТЕРМОДИНАМИКА КАРБОСИЛАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА СЕДЬМОЙ  
ГЕНЕРАЦИИ С ФЕНИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ У ИСХОДНОГО  
РАЗВЕТВЛЯЮЩЕГО ЦЕНТРА И КОНЦЕВЫМИ БУТИЛЬНЫМИ  
ГРУППАМИ

© 2010 г. Н. Н. Смирнова\*, А. В. Маркин\*, Я. С. Самосудова\*,  
Г. М. Игнатьева\*\*, А. М. Музафаров\*\*

\*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета  
им. Н.И. Лобачевского

\*\*Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва  
E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 17.04.2009 г.

Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера седьмой генерации ряда  $3 \times 3$  с фенильным заместителем у исходного разветвляющего центра и концевыми бутильными группами в области 7–580 К. В указанном интервале температур выявлены физические превращения, определены и обсуждены их стандартные термодинамические характеристики. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  и  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до 580 К и стандартная энтропия образования при 298.15 К. Сопоставлены соответствующие термодинамические свойства карбосилановых дендримеров седьмой генерации ряда  $4 \times 3$  с концевыми бутильными группами и изученного в настоящей работе образца.

Одним из перспективных и быстро развивающихся направлений современной химии является синтез и изучение физико-химических свойств дендримеров [1–4]. Дендримеры – новая форма организации полимерной материи, одной из основных особенностей которой является сочетание свойств макромолекулы и частицы. Трехмерный плотноупакованный каркас каждой молекулы представляет собой концентрические слои разветвляющихся элементарных звеньев. Благодаря комплексу ценных свойств [3, 4] дендримеры в последнее время являются актуальными объектами исследования. Особенно востребованы работы по изучению свойств дендримеров, необходимые для решения общей задачи “структура–свойства” для соединений этого класса. В научной литературе нашли отражение результаты исследований по изучению зависимости таких свойств дендримеров как плотность, вязкость в растворе и в блоке, температура стеклования от различных параметров дендритных молекул и, главным образом, от типа концевых групп [5–7].

Изучение методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии стандартных термодинамических свойств карбосилановых дендримеров в широком диапазоне температур [8–14] позволило в некоторых случаях [10, 14] выявить и проанализировать их зависимости от состава и структуры.

Результатом систематических исследований стало обнаружение второго релаксационного перехода для карбосилановых дендримеров высоких генераций [13, 14].

Данное исследование является продолжением работ по изучению термодинамических свойств различных представителей карбосилановых дендримеров. Ранее нами [14] были изучены свойства дендримера седьмой генерации с концевыми бутильными группами серии  $4 \times 3$ . В настоящей работе представляется интересным оценить влияние различия в структуре и составе дендримера, а именно, изменение функциональности исходного разветвляющего центра с 4 на 3 за счет введения фенильного заместителя к исходному разветвляющему центру. Эта простая трансформация, при сохранении всех остальных молекулярных параметров приводит к формированию существенно менее плотной молекулярной структуры – при близких гидродинамических размерах величина молекулярной массы падает на треть. Представлялось интересным оценить влияние изменения молекулярных параметров на характеристики растеклования и термодинамические свойства.

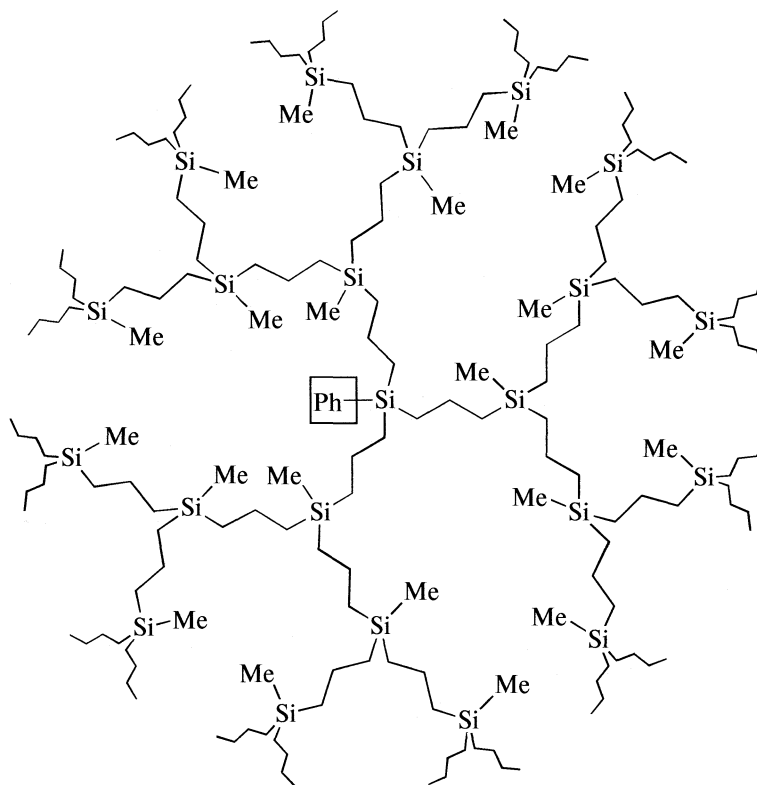
Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости карбосиланового дендримера седьмой генерации ряда  $3 \times 3$  с фенильным заместителем у

исходного разветвляющего центра и концевыми бутильными группами в области 7–580 К, определение термодинамических характеристик расстеклования и их физико-химическая интерпретация, расчет стандартных термодинамических функций  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  и  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до 580 К и стандартной энтропии образования дендримера в аморфном (расстеклованном) состоянии при 298.15 К, оценка влияния состава карбосилановых дендримеров седьмой генерации на их термодинамические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Характеристики изученного образца.* На схеме, в качестве примера, приведена структура карбосиланового дендримера третьей генерации ряда  $3 \times 3$  с фенильным заместителем у исходного разветвляющего центра и концевыми бутильными группами.

Исследуемый в данной работе образец карбосиланового дендримера седьмой генерации гомологического ряда  $3 \times 3$  (брутто-формула  $C_{3066}H_{6890}Si_{384}$ ,  $M = 54499$  г/моль) синтезировали в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва) по методике, описанной, например, в работе [15]



При обычных условиях дендример представлял собой прозрачное бесцветное воскоподобное вещество. В работе использовался образец, очищенный методами препаративной ГПХ. Состав и структура исследуемого образца подтверждены методами элементного анализа, ЯМР  $^1H$ -спектроскопии (спектрометр “Bruker WP-200 SY” (200.13 МГц), внутренний стандарт тетраметилсилан), а также Фурье-ИК-спектроскопией (“Bruker ISF-110”).

В дальнейшем исследуемый образец будем обозначать  $G-7(Ph)(Bu)_{384}$ . Здесь  $G$  – генерация, 7 – номер генерации, 384 – число концевых бутильных (Bu) групп дендримера, Ph – фенильный заместитель у атома кремния – исходного разветвляющего центра.

*Аппаратура и методика измерений.* Для изучения температурной зависимости теплоемкости образца  $G-7(Ph)(Bu)_{384}$  в области 7–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ “Термис” (пос. Менделеево Московской области). В качестве хладагентов применяли жидкий гелий и азот. Ампулу с веществом наполняли до давления 4 кПа при температуре  $\sim 20^\circ C$  сухим гелием в качестве теплообменного газа. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [16, 17]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения  $C_p^\circ$  эталонного образца особо чистой

меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-2, а также температур и энтальпий плавления *n*-гептана. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать  $C_p^\circ$  веществ с погрешностью  $\pm 2\%$  до 15 К,  $\pm 0.5\%$  в интервале 15–40 К и  $\pm 0.2\%$  в области 40–350 К; измерять температуры физических превращений с погрешностью  $\pm 0.01$  К в соответствии с МТШ-90.

В интервале 320–580 К для изучения  $C_p^\circ = f(T)$  и температур превращений использовали автоматизированный дифференциальный сканирующий калориметр типа тройного теплового моста (АДКТТМ) [18, 19]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате установили, что аппаратура позволяет проводить измерения  $C_p^\circ$  веществ с погрешностью  $\pm 2\%$  во всем интервале температур, температур превращений – с погрешностью не более  $\pm 0.5$  К и энтальпий переходов  $\pm 1\%$ . Однако, поскольку в экспериментах теплоемкость исследуемого вещества в интервале 320–350 К измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре, то условия измерения в АДККТМ подбирали специально. Так, отметим, что сканирование выполняли при малых скоростях нагрева и охлаждения, заполнение калориметрической ампулы навеской вещества было близким к 100%-ному. Это позволило получить совпадение результатов, полученных разными методами, с приемлемой ошибкой.

**Результаты измерений.** Теплоемкость образца G-7(Ph)(Bu)<sub>384</sub> изучена в температурной области 7–580 К, данные измерений  $C_p^\circ$  приведены в табл. 1. В калориметрические ампулы были помещены следующие массы образца: в БКТ-3 – 0.1944 г, а в АДКТТМ – 0.1935 г. В БКТ в трех сериях, отражающих последовательность проведения эксперимента, получено 216 экспериментальных значений  $C_p^\circ$ . Измерения  $C_p^\circ$  в области 320–580 К осуществляли в динамическом калориметре при средней скорости нагрева ампулы с веществом 0.033 К/с. Теплоемкость исследуемого соединения составляла от 15 до 50% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в интервале 7–350 К. Сглаживание экспериментальных точек  $C_p^\circ$  в области, где отсутствовали какие-либо превращения, проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов, соответствующие коэффициенты подбирались с помощью специальных компьютерных программ. Так, например, в области 40–100 К использовали уравнение вида

$$C_p^\circ(T) = 36.869 - 231.91 \ln(T/30) + 1019.5(\ln(T/30))^2 - 2043.8(\ln(T/30))^3 + 2185.8(\ln(T/30))^4 - 1185.2(\ln(T/30))^5 + 254.83(\ln(T/30))^6, \quad (1)$$

в интервале 205–300 К –

$$C_p^\circ(T) = 3.715867447 \times 10^4 - 2.732327947 \times 10^4(T/30) + 8.36217221 \times 10^3(T/30)^2 - 1.360254591 \times 10^3(T/30)^3 + 1.2404544 \times 10^2(T/30)^4 - 6.01242836(T/30)^5 + 0.1209996602(T/30)^6, \quad (2)$$

где  $C_p^\circ$  в кДж/(моль К), температура в К.

Относительное отклонение экспериментальных значений  $C_p^\circ$  от сглаженной кривой  $C_p^\circ = f(T)$  составляло  $\pm 1.3\%$  в интервале 7–20 К,  $\pm 0.40\%$  – в области 20–50 К,  $\pm 0.25\%$  – в интервале 50–160 К и 160–350 К и  $\pm 1.5\%$  – в области 350–580 К. Экспериментальные точки  $C_p^\circ$  и сглаженная кривая  $C_p^\circ = f(T)$ , представлены на рис. 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Теплоемкость.** Исследуемое вещество в условиях эксперимента охлаждалось от комнатной температуры до температуры начала измерений  $\sim 7$  К со скоростью 0.02 К/с. При последующем нагревании дендример растекловывался в интервале 160–200 К, термодинамические характеристики перехода приведены в табл. 2.

Расстеклование воспроизводилось каждый раз при охлаждении до температуры ниже  $T_c^\circ$  и последующем нагревании при повторном измерении  $C_p^\circ$ , причем характеристики процесса не изменялись и в результате повторного измерения после охлаждения из расстеклованного состояния с другой скоростью, 0.01 К/с (табл. 1). Таким образом, в условиях нашего эксперимента кристаллизации исследованного образца дендримера не происходило. Отметим, что для изученного ранее дендримера седьмой генерации более плотного гомологического ряда  $4 \times 3$  с концевыми бутильными группами G-7(Bu)<sub>512</sub> [14] наблюдалось такое же поведение.

Теплоемкость дендримера плавно и вполне закономерно изменялась с ростом температуры. Как и следовало ожидать,  $C_p^\circ$  более медленно нарастала с увеличением  $T$  в расстеклованном состоянии.

При повышенных температурах на кривой теплоемкости  $C_p^\circ = f(T)$  имеет место второй переход в области 460–550 К, напоминающий по форме расстеклование (рис. 1). Высокотемператур-

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкости (кДж/(К моль)) карбосиланового дендримера седьмой генерации с фенильным заместителем у разветвляющегося центра и концевыми бутильными группами,  $M = 54499$  г/моль

| $T, K$  | $C_p^\circ$ | $T, K$  | $C_p^\circ$ | $T, K$ | $C_p^\circ$ | $T, K$  | $C_p^\circ$ | $T, K$ | $C_p^\circ$ | $T, K$  | $C_p^\circ$ |
|---------|-------------|---------|-------------|--------|-------------|---------|-------------|--------|-------------|---------|-------------|
| Серия 1 |             |         |             |        |             |         |             |        |             |         |             |
| 7.18    | 0.612       | 74.45   | 34.01       | 181.13 | 66.27       | 281.36  | 98.76       | 351.7  | 109.1       | 518.8   | 170.9       |
| 7.68    | 0.759       | 75.73   | 34.44       | 182.02 | 67.19       | 283.66  | 98.71       | 354.1  | 110.1       | 520.6   | 171.4       |
| 8.17    | 0.910       | 77.00   | 34.82       | 184.05 | 69.60       | 284.54  | 98.82       | 358.1  | 110.6       | 522.5   | 176.5       |
| 8.61    | 1.06        | 78.27   | 35.29       | 186.66 | 75.17       | 286.76  | 98.80       | 362.1  | 111.8       | 524.3   | 171.6       |
| 9.14    | 1.25        | 79.54   | 35.49       | 188.95 | 82.60       | 287.70  | 98.81       | 366.1  | 112.4       | 526.2   | 177.7       |
| 9.66    | 1.45        | 80.80   | 35.88       | 191.24 | 88.36       | 289.57  | 98.96       | 370.1  | 113.6       | 528.0   | 173.3       |
| 10.19   | 1.66        | 82.06   | 36.08       | 193.54 | 89.95       | 290.81  | 99.02       | 374.0  | 114.6       | 531.7   | 178.0       |
| 10.70   | 1.88        | 83.32   | 36.51       | 195.61 | 88.20       | 292.64  | 99.10       | 377.9  | 115.7       | 535.3   | 180.7       |
| 11.18   | 2.10        | Серия 2 |             | 198.13 | 91.78       | 295.69  | 99.57       | 379.8  | 116.0       | 538.9   | 182.6       |
| 11.65   | 2.32        | 80.37   | 35.81       | 200.42 | 92.12       | 297.03  | 99.60       | 381.6  | 116.5       | 542.5   | 183.2       |
| 12.11   | 2.56        | 82.25   | 36.14       | 202.70 | 92.69       | 298.72  | 99.62       | 383.5  | 117.1       | 549.0   | 186.5       |
| 12.72   | 2.89        | 84.01   | 36.67       | 204.99 | 92.13       | 300.10  | 99.73       | 385.3  | 117.5       | 551.5   | 187.6       |
| 13.47   | 3.18        | 85.99   | 37.06       | 207.22 | 92.20       | 301.73  | 100.0       | 387.1  | 117.8       | 553.3   | 189.6       |
| 14.20   | 3.60        | 86.89   | 37.39       | 209.47 | 92.55       | 303.16  | 100.1       | 389.0  | 118.3       | 555.1   | 187.5       |
| 14.95   | 3.96        | 87.86   | 37.47       | 211.74 | 92.90       | 304.72  | 100.4       | 392.5  | 119.9       | 558.7   | 189.1       |
| 15.67   | 4.336       | 88.36   | 37.72       | 212.98 | 93.00       | 306.19  | 100.6       | 396.0  | 121.0       | 562.3   | 191.1       |
| 16.50   | 4.784       | 89.35   | 37.85       | 213.98 | 92.87       | 307.65  | 100.8       | 399.5  | 121.8       | 566.0   | 192.3       |
| 17.22   | 5.106       | 90.63   | 38.18       | 216.30 | 93.08       | 309.11  | 101.0       | 401.2  | 122.2       | 569.6   | 191.9       |
| 17.94   | 5.527       | 91.80   | 38.24       | 218.47 | 93.23       | 310.59  | 101.4       | 402.9  | 122.6       | 573.2   | 192.7       |
| 18.64   | 5.954       | 92.13   | 38.18       | 220.71 | 93.43       | 312.08  | 101.6       | 404.7  | 123.8       | 575.0   | 194.0       |
| 19.35   | 6.418       | 93.50   | 38.48       | 221.58 | 93.54       | 313.53  | 101.7       | 408.1  | 124.9       | 576.7   | 194.0       |
| 20.05   | 6.967       | 94.25   | 38.57       | 222.94 | 93.90       | 315.02  | 102.0       | 411.6  | 126.1       | 579.9   | 196.2       |
| 20.75   | 7.829       | 96.69   | 39.08       | 224.35 | 93.90       | 316.45  | 102.2       | 415.2  | 126.8       | Серия 5 |             |
| 21.75   | 9.343       | 99.00   | 39.24       | 225.17 | 94.10       | 317.94  | 102.5       | 418.7  | 127.7       | 451.6   | 137.1       |
| 22.22   | 10.72       | 100.82  | 39.51       | 227.21 | 94.25       | 319.10  | 102.7       | 422.4  | 129.6       | 455.4   | 138.5       |
| 23.13   | 12.23       | 103.24  | 40.11       | 229.61 | 94.50       | 322.24  | 103.4       | 426.1  | 131.0       | 459.0   | 139.8       |
| 24.22   | 14.10       | 104.92  | 40.27       | 230.06 | 94.55       | 325.11  | 104.2       | 429.8  | 132.1       | 462.6   | 142.0       |
| 25.67   | 15.56       | 105.67  | 40.39       | 231.82 | 94.67       | 328.98  | 105.2       | 433.5  | 132.9       | 466.1   | 143.5       |
| 26.67   | 16.80       | 107.98  | 41.09       | 232.90 | 94.62       | 334.53  | 106.3       | 435.3  | 134.1       | 470.0   | 144.1       |
| 27.94   | 18.16       | 110.54  | 42.35       | 234.02 | 94.70       | 340.08  | 107.4       | 437.2  | 134.9       | 473.4   | 144.5       |
| 29.02   | 19.42       | 111.01  | 42.24       | 235.74 | 94.80       | 342.91  | 107.7       | 439.0  | 135.7       | 476.8   | 146.3       |
| 30.05   | 20.75       | 112.97  | 42.97       | 236.20 | 94.96       | 345.74  | 107.7       | 440.9  | 136.3       | 480.6   | 147.4       |
| 31.59   | 22.33       | 114.03  | 43.34       | 238.39 | 95.31       | 348.57  | 108.7       | 446.4  | 137.0       | 484.4   | 149.5       |
| 32.67   | 23.69       | 115.39  | 43.73       | 240.57 | 95.51       | Серия 3 |             | 450.1  | 136.8       | 488.0   | 153.5       |
| 33.99   | 24.78       | 117.06  | 44.28       | 242.40 | 95.70       | 164.82  | 55.86       | 453.6  | 137.9       | 495.2   | 156.2       |
| 35.49   | 26.89       | 120.08  | 45.01       | 244.17 | 95.80       | 167.65  | 56.80       | 457.2  | 142.0       | 495.6   | 156.6       |
| 36.49   | 27.94       | 122.65  | 45.69       | 246.91 | 95.95       | 170.21  | 57.20       | 460.8  | 140.3       | 499.4   | 157.9       |
| 37.99   | 29.06       | 123.09  | 45.78       | 246.99 | 95.97       | 172.69  | 59.29       | 464.4  | 141.5       | 503.0   | 159.5       |
| 39.02   | 29.26       | 126.11  | 46.47       | 249.03 | 96.12       | 175.28  | 60.90       | 466.2  | 146.2       | 503.3   | 160.7       |
| 40.02   | 29.70       | 130.12  | 47.41       | 251.76 | 96.48       | 178.19  | 62.23       | 468.0  | 145.5       | 506.9   | 162.5       |
| 41.04   | 30.13       | 133.65  | 48.25       | 252.85 | 96.48       | 184.34  | 71.21       | 469.8  | 144.3       | 507.3   | 162.8       |
| 42.04   | 30.28       | 136.66  | 48.97       | 255.03 | 96.58       | 186.95  | 74.09       | 471.6  | 147.4       | 510.9   | 166.7       |
| 43.04   | 30.54       | 139.65  | 49.65       | 256.19 | 96.73       | 189.83  | 82.26       | 473.4  | 144.7       | 514.5   | 168.0       |
| 44.04   | 30.72       | 142.64  | 50.41       | 258.28 | 97.00       | 192.72  | 86.71       | 477.0  | 149.0       | 514.9   | 168.2       |
| 45.04   | 31.17       | 145.63  | 51.23       | 259.50 | 97.00       | 195.84  | 90.89       | 480.6  | 147.5       | 515.3   | 168.3       |
| 46.04   | 31.20       | 148.62  | 52.23       | 261.53 | 97.28       | 198.52  | 92.10       | 484.2  | 149.4       | 519.1   | 170.6       |
| 47.04   | 31.34       | 152.40  | 53.31       | 262.79 | 97.40       | 201.43  | 91.18       | 487.8  | 153.6       | 522.7   | 174.0       |
| 48.04   | 31.55       | 154.58  | 53.9        | 264.75 | 97.60       | 207.22  | 92.30       | 491.4  | 154.2       | 526.6   | 177.9       |
| 49.04   | 31.75       | 157.55  | 54.55       | 266.07 | 97.70       | 210.11  | 92.65       | 493.3  | 154.9       | 530.4   | 177.9       |
| 50.04   | 31.78       | Серия 4 |             | 267.95 | 97.87       | 495.1   | 156.0       | 534.2  | 156.0       | 534.2   | 179.4       |
| 51.04   | 31.87       | 163.47  | 55.76       | 269.35 | 98.00       | 320.8   | 103.1       | 496.9  | 157.7       | 538.0   | 181.7       |
| 52.04   | 31.87       | 166.44  | 56.57       | 271.11 | 98.08       | 323.3   | 103.9       | 498.7  | 158.2       | 541.8   | 182.7       |
| 53.04   | 32.05       | 169.39  | 57.09       | 272.42 | 98.10       | 326.1   | 104.5       | 500.5  | 157.4       | 545.2   | 184.2       |
| 54.04   | 32.21       | 172.35  | 58.29       | 274.29 | 98.26       | 331.8   | 105.8       | 504.2  | 161.6       | 548.7   | 186.1       |
| 55.04   | 32.93       | 175.02  | 60.17       | 277.44 | 98.51       | 337.2   | 107.2       | 507.8  | 163.4       | 552.3   | 188.6       |
| 56.04   | 33.45       | 177.36  | 62.21       | 278.15 | 98.66       | 340.9   | 107.3       | 511.5  | 167.8       | 555.7   | 188.7       |
| 57.04   | 33.52       | 178.19  | 65.67       | 280.55 | 98.71       | 346.3   | 108.4       | 515.1  | 168.4       | 559.5   | 190.0       |

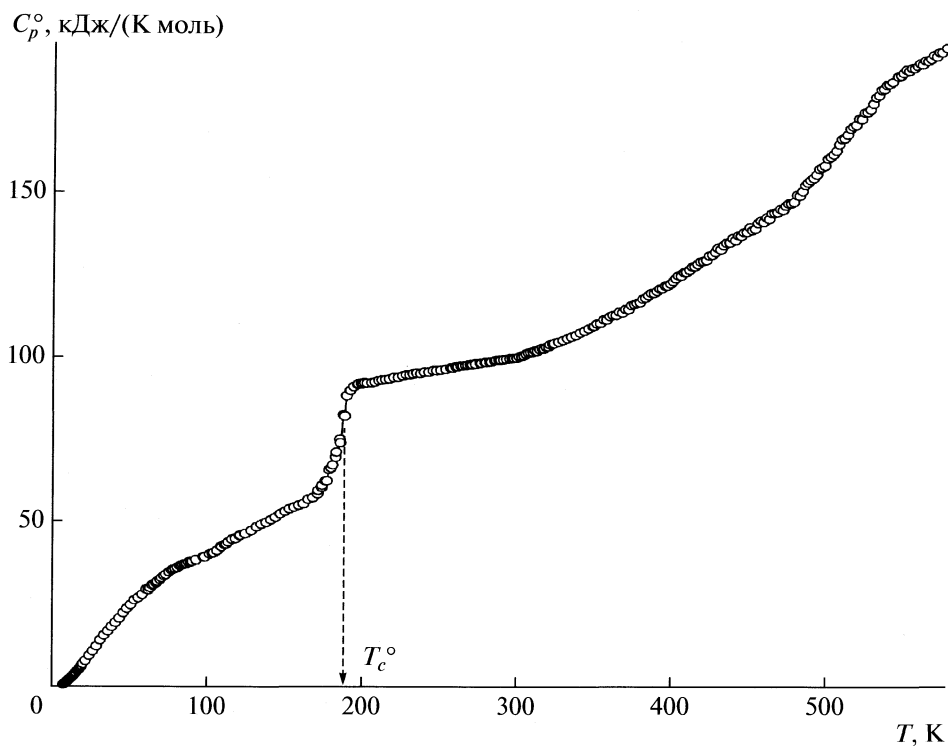


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера седьмой генерации G-7(Ph)(Bu)<sub>384</sub>,  $T_c^\circ$  – температура стеклования.

ный релаксационный переход был выявлен нами ранее [13, 14, 20] при систематическом исследовании карбосилановых дендримеров высоких генераций. Как было отмечено, появление второго перехода свидетельствует об изменении характера взаимодействия дендримеров друг с другом с ростом генерации. Было сделано предположение о том, что уплотнение поверхностного слоя дендримеров с ростом номера генерации ведет к возникновению физической сетки между дендримерами. Наличие этого перехода у дендримера гомологического ряда  $3 \times 3$ , позволяет прийти к заключению об общем для карбосилановых дендримеров явлении.

**Таблица 2.** Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния карбосилановых дендримеров седьмой генерации с фенильным заместителем у разветвляющегося центра и концевыми бутильными группами G-7(Ph)(Bu)<sub>384</sub>, бутильными группами G-7(Bu)<sub>512</sub> [14]

| Дендример                  | $\Delta T$ , К | $T_c^\circ \pm 1$ , К | $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ | $S_k^\circ$ |
|----------------------------|----------------|-----------------------|-------------------------------|-------------|
|                            |                |                       | кДж/(К моль)                  |             |
| G-7(Ph)(Bu) <sub>384</sub> | 160–200        | 186                   | 27.0                          | 6.88        |
| G-7(Bu) <sub>512</sub>     | 165–210        | 186                   | 30.8                          | 7.84        |

Таким образом, если влияние особенностей молекулярной структуры дендримеров на температуру стеклования стало достаточно предсказуемым, то изучение природы второго перехода требует дальнейших системных исследований.

*Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния.*

Термодинамические характеристики расстеклования G-7(Ph)(Bu)<sub>384</sub> и, для сравнения, G-7(Bu)<sub>512</sub> [14] приведены в табл. 2. Температуру стеклования  $T_c^\circ$  определяли по методу Алфорда и Дола [21] – по перегибу графика температурной зависимости энтропии нагревания. Интервал расстеклования и увеличение теплоемкости при расстекловании  $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$  определяли графически. Конфигурационную энтропию  $S_k^\circ$  вычисляли по уравнению, предложенному в работе [22]:

$$S_k^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln(T_c^\circ/T_2^\circ), \quad (3)$$

где  $T_2^\circ$  – температура Кауцмана [23], а отношение  $T_c^\circ/T_2^\circ$  согласно [22, 23] равно  $1.29 \pm 0.14$ . Полагали, что приведенное соотношение справедливо и для исследуемого дендримера. Как было показана-



но в работе [24], значение  $S_k^\circ$  близко значению  $S^\circ(0)$ , с учетом этого вполне обоснованно приняли, что  $S^\circ(0) = S_k^\circ$ , чтобы оценить значение абсолютной энтропии (табл. 2).

*Стандартные термодинамические функции.* Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 3) изученного дендримера значения его теплоемкости  $C_p^\circ$  экстраполировали от температуры начала измерений до 0 К по функции теплоемкости Дебая:

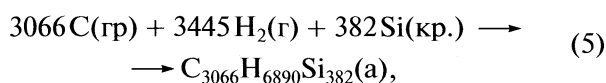
$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (4)$$

где  $D$  – функция Дебая,  $n = 2$  и  $\Theta_D = 92.3$  К – специально подобранные параметры, число степеней свободы и характеристическая температура Дебая, соответственно. Уравнение (4) с указанными параметрами описывает экспериментальные значения  $C_p^\circ$  исследуемого дендримера в интервале 7–13 К с погрешностью  $\pm 1.8\%$ . При расчете функций принимали, что уравнение (4) воспроизводит значения  $C_p^\circ$  при  $T \leq 7$  К с той же погрешностью.

Расчеты  $C_p^\circ$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  выполняли численным интегрированием кривых  $C_p^\circ = f(T)$

и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  соответственно, расчет функции Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  – по энтальпиям и энтропиям при соответствующих температурах. Методика расчетов опубликована, например, в [25]. Полагали, что погрешность вычисленных значений функций составляет  $\pm 1\%$  при  $T < 20$  К,  $\pm 0.5\%$  – в интервале 20–80 К,  $\pm 0.2\%$  – в интервале 80–350 К и  $\pm 1.5\%$  – в интервале 350–580 К.

По значениям абсолютной энтропии G-7(Ph)(Bu)<sub>384</sub> при 298.15 К (табл. 3) и простых веществ [C(гр), Si(кр.)] [26] и H<sub>2</sub>(г) [27] при той же температуре вычислили стандартную энтропию образования дендримера в аморфном (расстеклованном) состоянии  $\Delta_f S^\circ = -353.4 \pm 0.8$  кДж/(К моль). Полученное значение соответствует уравнению:



где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: гр – графит, г – газ, кр. – кристаллическое, а – аморфное. Большое отрицательное значение  $\Delta_f S^\circ$  связано, по-видимому, с тем, что в результате реакции образования дендримера из простых веществ связывается 3445 молей газообразного водорода.

*Сравнение термодинамических характеристик карбосиланового дендримера G-7(Ph)(Bu)<sub>384</sub> с образцом дендримера параллельного гомологического ряда 4 × 3 G-7(Bu)<sub>512</sub>.* Представлялось интересным сравнить термодинамические характеристики изученного дендримера ряда 3 × 3 с соответствующими

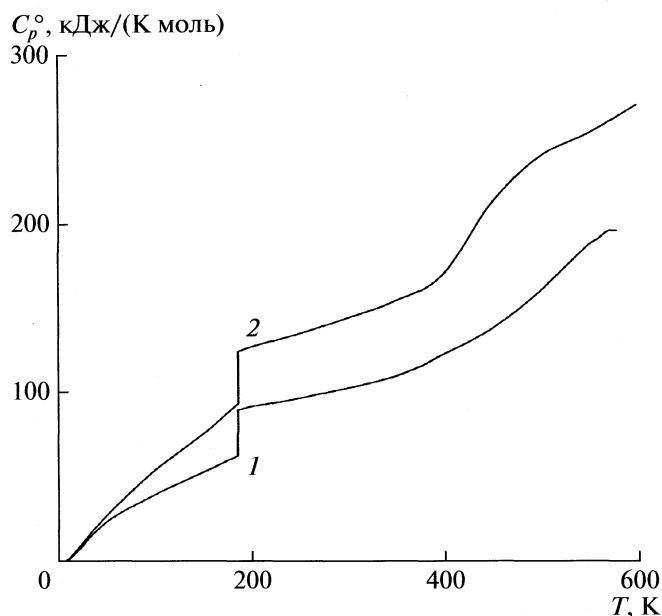


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости карбосилановых дендримеров седьмой генерации: G-7(Ph)(Bu)<sub>384</sub> (1) и G-7(Bu)<sub>512</sub> (2) [14].

данными для карбосиланового дендримера седьмой генерации с концевыми бутильными группами ряда 4 × 3 G-7(Bu)<sub>512</sub> [14]. На рис. 2 представлены кривые теплоемкости  $C_p^\circ = f(T)$  сравниваемых дендримеров в расчете на соответствующий моль их молекул.

Зависимости имеют один и тот же характер, расстеклование происходит практически в одном температурном интервале, причем значения  $T_c^\circ$  для них совпадают. Последнее позволяет исключить из рассмотрения модель, предусматривающую раздельное расстеклование ядра и оболочки. Именно расстеклование, связанное с внешним слоем, обуславливает возможность реализации подвижности элементов структуры ядра. Теплоемкость изученного образца всюду меньше, чем  $C_p^\circ$  дендримера с концевыми бутильными группами ряда 4 × 3. Так, например, в интервале 100–550 К величина  $C_p^\circ \{G-7(Ph)(Bu)_{384}\} < C_p^\circ \{G-7(Bu)_{512}\}$  на 15–35%. Наблюдаемые различия, по-видимому, обусловлены тем, что в случае G-7(Bu)<sub>512</sub> вклад вносят 512 бутильных групп, а в случае G-7(Ph)(Bu)<sub>384</sub> – 384 бутильных групп и одна фенильная, влиянием которой, видимо, можно пренебречь.

Напомним, что формально дендример ряда 4 × 3 получается из дендримера ряда 3 × 3 путем замены фенильного заместителя на монодендрон. С учетом этого дендример ряда 3 × 3 имеет больше свободного объема по сравнению с дендримером ря-

**Таблица 3.** Стандартные термодинамические функции карбосиланового дендримера седьмой генерации с фенильным заместителем у разветвляющегося центра и концевыми бутильными группами,  $M = 54499$  г/моль

| $T, K$                               | $C_p^\circ(T),$<br>кДж/(К моль) | $H^\circ(T) - H^\circ(0),$<br>кДж/моль | $S^\circ(T) - S^\circ(0),$<br>Дж/(К моль) | $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$<br>кДж/моль |
|--------------------------------------|---------------------------------|--|---|---|
| Аморфное (стеклообразное) состояние  |                                 |  |   |   |
| 5                                    | 0.206                           | 0.300                                  | 0.0686                                    | 0.0860                                    |
| 10                                   | 1.58                            | 4.10                                   | 0.545                                     | 1.37                                      |
| 15                                   | 3.92                            | 17.7                                   | 1.62                                      | 6.55                                      |
| 20                                   | 6.930                           | 44.20                                  | 3.124                                     | 18.26                                     |
| 25                                   | 9.860                           | 86.00                                  | 4.974                                     | 38.36                                     |
| 30                                   | 12.87                           | 142.4                                  | 7.022                                     | 68.28                                     |
| 40                                   | 18.67                           | 301.8                                  | 11.57                                     | 161.0                                     |
| 50                                   | 24.10                           | 515.7                                  | 16.32                                     | 300.3                                     |
| 60                                   | 28.38                           | 778.4                                  | 21.10                                     | 487.5                                     |
| 80                                   | 35.69                           | 1423                                   | 30.32                                     | 1003                                      |
| 100                                  | 39.57                           | 2179                                   | 38.74                                     | 1695                                      |
| 120                                  | 45.06                           | 3022                                   | 46.41                                     | 2547                                      |
| 140                                  | 49.78                           | 3968                                   | 53.69                                     | 3549                                      |
| 160                                  | 54.68                           | 5017                                   | 60.69                                     | 4693                                      |
| 180                                  | 60.20                           | 6162                                   | 67.42                                     | 5974                                      |
| 186                                  | 62.10                           | 6529                                   | 69.43                                     | 6385                                      |
| Аморфное (расстеклованное) состояние |                                 |  |   |   |
| 186                                  | 89.10                           | 6529                                   | 69.43                                     | 6385                                      |
| 200                                  | 91.20                           | 7791                                   | 75.97                                     | 7403                                      |
| 220                                  | 93.53                           | 9641                                   | 84.78                                     | 9012                                      |
| 240                                  | 95.35                           | 11530                                  | 93.00                                     | 10791                                     |
| 260                                  | 97.16                           | 13455                                  | 100.7                                     | 12728                                     |
| 280                                  | 98.61                           | 15414                                  | 108.0                                     | 14816                                     |
| 298.15                               | 99.60                           | 17212                                  | 114.2                                     | 16832                                     |
| 300                                  | 99.82                           | 17396                                  | 114.8                                     | 17044                                     |
| 320                                  | 103.1                           | 19421                                  | 121.3                                     | 19406                                     |
| 340                                  | 107.2                           | 21524                                  | 127.7                                     | 21896                                     |
| 360                                  | 111.3                           | 23709                                  | 134.0                                     | 24513                                     |
| 380                                  | 116.0                           | 25980                                  | 140.1                                     | 27254                                     |
| 400                                  | 121.9                           | 28357                                  | 146.2                                     | 30116                                     |
| 420                                  | 128.8                           | 30863                                  | 152.3                                     | 33101                                     |
| 440                                  | 135.5                           | 33507                                  | 158.4                                     | 36209                                     |
| 460                                  | 140.6                           | 36261                                  | 164.6                                     | 39439                                     |
| 480                                  | 149.0                           | 39153                                  | 170.7                                     | 42791                                     |
| 500                                  | 158.9                           | 42231                                  | 177.0                                     | 46268                                     |
| 520                                  | 170.4                           | 45520                                  | 183.4                                     | 49873                                     |
| 540                                  | 182.2                           | 49050                                  | 190.1                                     | 53608                                     |
| 560                                  | 190.4                           | 52780                                  | 196.9                                     | 57478                                     |
| 580                                  | 195.5                           | 56436                                  | 203.3                                     | 61280                                     |

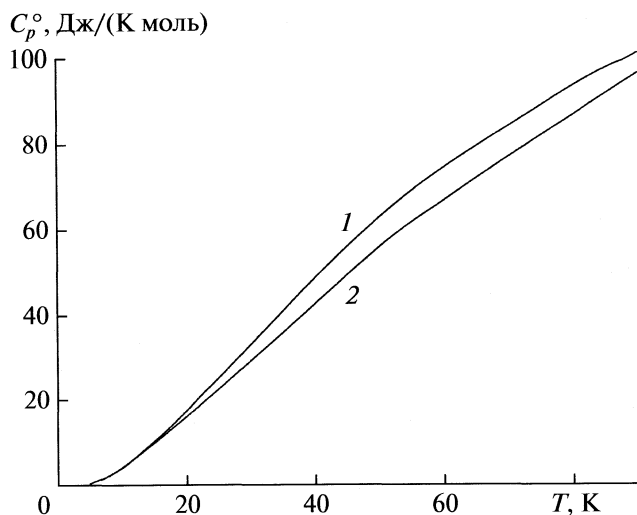


Рис. 3. Кривые теплоемкости в области низких температур: G-7(Ph)(Bu)<sub>384</sub> (1) и G-7(Bu)<sub>512</sub> (2) [14]. Значения  $C_p^\circ$  относятся к молю условного повторяющегося звена.

да  $4 \times 3$ , оценочно на 25–30%. Если пренебречь исходным разветвляющим центром, то можно выделить общее повторяющееся звено для сравниваемых дендримеров —  $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Bu}$ . Тогда, для оценки влияния свободного объема на теплоемкость и, следовательно, на производные термодинамические функции, их  $C_p^\circ$  нужно отнести на моль условного повторяющегося звена. Следует помнить, что эти заключения можно делать для области, где разморожены лишь групповые (скелетные) колебания,  $T < 90$  К. На рис. 3 представлены теплоемкости сравниваемых дендримеров в области низких температур на моль условного повторяющегося звена. Как и следовало ожидать, в случае более рыхлой упаковки (дендример ряда  $3 \times 3$ ) значения теплоемкости лежат выше, чем для дендримера более плотной упаковки (дендример ряда  $4 \times 3$ ). Эти различия значительно превышают экспериментальную ошибку определения  $C_p^\circ$  и составляют в среднем 10%. При понижении температуры ( $T < 20$  К) теплоемкости сравниваемых объектов сходятся и практически одинаковы, что обусловлено, вероятно, схожестью типа топологии их структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00214а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard W.A. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990. V. 29. S. 138.
2. Newkome G.R. *Advances in Dendritic Macromolecules*. Greenwich: JAI Press, 1994.
3. Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // *Успехи химии*. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
4. Белецкая И.П., Чучурюкин А.В. // Там же. 2000. Т. 69. № 8. С. 699.
5. Lorenz K., Mulhaupt R., Frey H. et al. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 6657.
6. Wooley K.L., Hawker C.J., Pochan J.M., Frechet G.M.J. // *Ibid.* 1993. V. 26. P. 1514.
7. Lorenz K., Frey H., Stuhn B., Mulhaupt R. // *Ibid.* 1997. V. 30. P. 6860.
8. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Рябков М.В. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2001. Т. 43. № 3. С. 514.
9. Рябков М.В., Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В. // *Журн. физ. химии*. 2001. Т. 75. № 12. С. 2165.
10. Лебедев Б.В., Рябков М.В., Татарнинова Е.А. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. Т. 52. № 3. С. 523.
11. Lebedev B.V., Kulagina T.G., Ryabkov M.V. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003. V. 71. P. 481.
12. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Храмова Н.М. и др. // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. № 8. С. 1369.
13. Smirnova N.N., Stepanova O.V., Vyukova T.A. et al. // *Thermochim. Acta*. 2006. V. 440. P. 188.
14. Смирнова Н.Н., Степанова О.В., Быкова Т.А. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. Т. 56. № 10. С. 1924.
15. Татарнинова Е.А., Ребров Е.А., Мякушев В.Д. и др. // Там же. 2004. Т. 53. № 11. С. 2484.
16. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623.
17. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // *ПТЭ*. 1985. Т. 6. С. 195.
18. Ягфаров М.Ш. // *Журн. физ. химии*. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
19. Kabo A.G., Diky V.V. // *Thermochimica Acta*. 2000. V. 347. P. 79.
20. Терещенко А.С., Тупицына Г.А., Татарнинова Е.А. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*. 2010. Т. 52. № 1. С. 836.
21. Alford S., Dole M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. V. 77. № 1. P. 4774.
22. Adam G., Gibbs J.U. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 139.
23. Kauzmann W. // *Chem. Rev.* 1948. V. 43. № 2. P. 218.
24. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // *Докл. АН СССР*. 1977. Т. 237. С. 641.
25. Lebedev B.V. // *Thermochim. Acta*. 1997. V. 297. P. 143.
26. *Codata Key Values for Thermodynamics* / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.: Hemisphere Publishing Corp., 1984.
27. Chase M.W.Jr. // *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph*. 9. 1998. P. 1951.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.332:544.362.032.732:577.164.15

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ  
НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2010 г. Н. Н. Куранова, С. В. Душина, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kax504@isuct.ru

Поступила в редакцию 27.04.2009 г.

Калориметрическим методом при температуре 298.15 К определены энтальпии ступенчатого протонирования никотинат-иона ( $L^-$ ) в водно-этанольных растворителях. Установлено, что уменьшение экзотермичности реакции протонирования никотинат-иона с ростом содержания органического компонента в растворе определяется в основном усилением сольватации протона. Незначительное влияние растворителя на энтальпию переноса реакции протонирования никотиновой кислоты (НЛ) охарактеризовано компенсацией вкладов сольватации протона, лиганда и его протонированной формы ( $H_2L^+$ ).

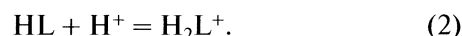
Изучение влияния растворителя на сольватацию реагентов в растворе является одной из основных задач химической термодинамики. Очевидна и биохимическая значимость протолитических равновесий, особенно при изучении транспортных функций никотиновой кислоты. Проникновение витамина РР через липопротеидную мембрану осуществляется в основном по диффузионному механизму при наличии градиента концентраций молекулярной формы никотиновой кислоты, превращающейся в никотинат-ион при рН внутриклеточной среды [1]. Цель работы – изучение влияния состава растворителя вода–этанол на ступенчатое протонирование никотинат-иона.

В водных растворах методом калориметрического титрования авторы [2] определили энтальпии реакции протонирования никотинат-иона по двум ступеням:  $\Delta H_1 = -11.34$  кДж/моль,  $\Delta H_2 = -3.14$  кДж/моль. По данным Мартелла и Смита [3] при 25°C и нулевой ионной силе раствора  $\Delta H_1 = -11.35$  кДж/моль,  $\Delta H_2 = -3.35$  кДж/моль. В работе [4] представлены энтальпии ступенчатого протонирования никотинат-иона в растворителях вода–этанол при температуре 25°C и нулевой ионной силе (табл. 1).

Независимое определение теплового эффекта протонирования никотинат-иона при значимом выходе целевой частицы невозможно. Авторами [4] не указано, как учтен (и учтен ли) вклад энтальпии протонирования никотиновой кислоты в суммарный тепловой эффект. Кроме того, в работе не измерены тепловые эффекты разведения реагентов ( $\Delta_{dil}H$ ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протонирование никотинат-иона осуществляется по двум ступеням:



Константы кислотной диссоциации никотиновой кислоты получены методом потенциометрического титрования и опубликованы в работе [5]. Для определения тепловых эффектов реакции протонирования никотинат-иона и никотиновой кислоты использовали ампульный калориметр с изотермической оболочкой, аналогичный описанному в [6]. Исследования проводили при температуре  $298.15 \pm 0.01$  К и ионной силе раствора 0.25 ( $NaClO_4$ ). С помощью программы RRSU [7] построена диаграмма долевого распределения частиц в зависимости от рН раствора (рис. 1), с использованием которой осуществлялся подбор оптимальных условий для проведения эксперимента.

Для определения энтальпийных характеристик реакции протонирования никотиновой кислоты ( $\Delta H_{r2}$ ) измерены тепловые эффекты смешения водно-этанольных растворов хлорной кислоты с вод-

Таблица 1. Энтальпии ступенчатого протонирования никотинат-иона в зависимости от состава водно-этанольного растворителя [4] (кДж/моль)

| x(EtOH), мол. доли | $\Delta H_1^\circ$ | $\Delta H_2^\circ$ |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0                  | -8.0               | -3.0               |
| 0.042              | -10.9              | 2.2                |
| 0.143              | -6.7               | 1.2                |
| 0.281              | -1.0               | 0.2                |
| 0.475              | 4.2                | -0.2               |

но-органическими растворами никотиновой кислоты ( $\Delta_{\text{mix}}H_2$ ); тепловые эффекты разведения растворов  $\text{HClO}_4$  ( $\Delta_{\text{dil}}H_2$ ). В калориметрический стакан помещали раствор никотиновой кислоты с концентрацией 0.01 моль/л и раствор хлорной кислоты с концентрацией 0.003 моль/л (рН 3.23); в ампулу – 0.5589–0.5775 г 0.9005 М раствора хлорной кислоты. При рН 3.23 в растворе отсутствуют частицы  $\text{L}^-$  и протекает единственный процесс протонирования никотиновой кислоты.

$$\Delta H_{r2} = (\Delta_{\text{mix}}H_2 - \Delta_{\text{dil}}H_2)/\alpha, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – полнота протекания реакции протонирования никотиновой кислоты (см. табл. 2). Первичные термодинамические данные и результаты расчета представлены в табл. 2.

Для определения энтальпии реакции протонирования никотинат-иона ( $\Delta H_{r1}$ ) измеряли тепловые эффекты смешения ( $\Delta_{\text{mix}}H_1$ ) 0.5438–0.5775 г 0.9005 М водно-органического раствора хлорной кислоты в ампуле, с водно-спиртовым раствором никотиновой кислоты с концентрацией 0.012 моль/л и гидроксида натрия с концентрацией 0.009 моль/л, находящимися в реакционном стакане (рН 5.77), а также тепловые эффекты разведения хлорной кислоты ( $\Delta_{\text{dil}}H_1$ ) (табл. 3). Расчет теплового эффекта проводили по уравнению

$$\Delta H_{r1} = (\Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_1 - \alpha_1\Delta H_{r2})/\alpha, \quad (4)$$

где  $\alpha$  – полнота протекания реакции протонирования никотинат-иона,  $\alpha_1$  – вклад процесса протонирования никотиновой кислоты (см. табл. 3).

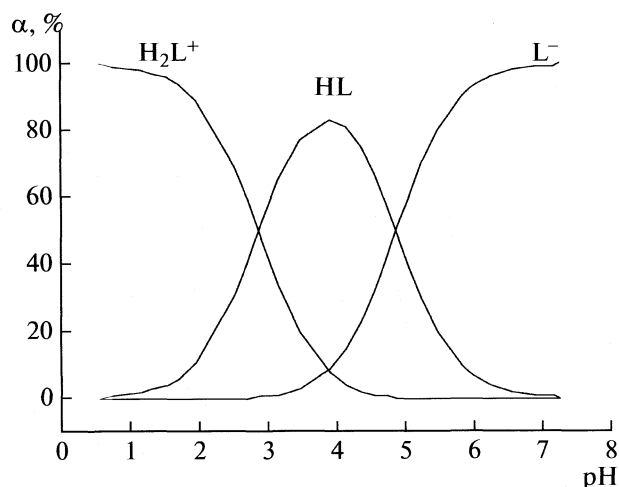


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения никотинат-иона ( $\text{L}^-$ ), никотиновой кислоты (HL), протонированной никотиновой кислоты ( $\text{H}_2\text{L}^+$ ) в водном растворе в зависимости от рН раствора ( $T = 298.2 \text{ K}$ ,  $I = 0.25$  ( $\text{NaClO}_4$ );  $c^\circ(\text{HL}) = 0.0100$  моль/л).

Надежность работы калориметрической установки проверялась путем измерения тепловых эффектов растворения  $\text{KCl}$  и нейтрализации хлорной кислоты гидроксидом натрия. Измеренное значение теплоты растворения  $\text{KCl}$  ( $17.226 \pm 0.055$  кДж/моль) согласуется с наиболее надежными литературными данными, например ( $17.243 \pm 0.018$  кДж/моль) [8], значение

Таблица 2. Первичные термодинамические данные и результаты расчета энтальпий реакции протонирования (кДж/моль) никотиновой кислоты в водных растворах этанола;  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $I = 0.25$  ( $\text{NaClO}_4$ )

| $x(\text{EtOH})$ , мол. доли | $m$ , г | $\alpha$ | $-\Delta_{\text{mix}}H_2$ | $\Delta_{\text{dil}}H_2$ | $-\Delta H_2$ |
|------------------------------|---------|----------|---------------------------|--------------------------|---------------|
| 0.00                         | 0.57080 | 55.18    | 1.26                      | 0.09                     | 2.44          |
|                              | 0.54375 | 54.34    | 1.21                      | 0.10                     | 2.39          |
|                              | 0.55470 | 54.68    | 1.17                      |                          | 2.31          |
| 0.10                         | 0.57220 | 56.94    | 3.80                      | -1.12                    | 4.68          |
|                              | 0.57160 | 56.91    | 3.92                      | -1.14                    | 4.90          |
|                              | 0.56720 | 56.79    | 3.91                      |                          | 4.89          |
|                              | 0.57080 | 56.89    | 3.83                      |                          | 4.74          |
| 0.30                         | 0.57355 | 60.73    | 5.44                      | -2.70                    | 4.41          |
|                              | 0.57745 | 60.78    | 5.43                      | -2.81                    | 4.39          |
|                              | 0.57460 | 60.75    | 5.50                      | -2.77                    | 4.51          |
| 0.50                         | 0.57715 | 63.91    | 3.92                      | -3.09                    | 1.31          |
|                              | 0.57205 | 64.02    | 3.95                      | -3.07                    | 1.36          |
|                              | 0.57055 | 63.92    | 3.87                      | -3.05                    | 1.24          |
|                              | 0.59070 | 63.50    | 4.26                      | -3.39                    | 1.27          |
| 0.75                         | 0.57715 | 63.34    | 4.24                      | -3.47                    | 1.25          |
|                              | 0.57370 | 61.37    | 4.15                      | -3.48                    | 1.15          |

**Таблица 3.** Первичные термохимические данные и результаты расчета энтальпий реакции протонирования (кДж/моль) никотинат-иона в водных растворах этанола;  $T = 298.15$  К,  $I = 0.25$  (NaClO<sub>4</sub>)

| $x(\text{EtOH})$ , мол. доли | $m$ , г | $\alpha$ | $\alpha_1$ | $-\Delta_{\text{mix}}H_1$ | $\Delta_{\text{dil}}H_1$ | $\Delta H_1$ |
|------------------------------|---------|----------|------------|---------------------------|--------------------------|--------------|
| 0.00                         | 0.55890 | 71.54    | 20.80      | 10.43                     | 0.09                     | -14.01       |
|                              | 0.57180 | 71.85    | 22.56      | 10.61                     | 0.13                     | -14.15       |
|                              | 0.56875 | 71.79    | 22.18      | 10.25                     | 0.07                     | -13.66       |
| 0.10                         | 0.56970 | 79.66    | 35.68      | 10.78                     | -1.12                    | -9.97        |
|                              | 0.57485 | 79.68    | 36.51      | 10.60                     | -1.14                    | -9.68        |
|                              | 0.56775 | 79.59    | 35.43      | 10.75                     |                          | -9.95        |
| 0.30                         | 0.57275 | 62.92    | 36.68      | 6.24                      | -2.70                    | -2.94        |
|                              | 0.56975 | 63.13    | 36.40      | 6.27                      | -2.81                    | -3.01        |
|                              | 0.56825 | 63.24    | 36.30      | 6.72                      | -2.77                    | -3.71        |
| 0.50                         | 0.57170 | 77.34    | 53.79      | 2.35                      | -3.09                    | 1.84         |
|                              | 0.57630 | 77.35    | 54.62      | 2.49                      | -3.07                    | 1.66         |
|                              | 0.56945 | 77.33    | 53.37      | 2.37                      | -3.05                    | 1.80         |
| 0.75                         | 0.51820 | 77.26    | 32.55      | 3.14                      | -3.47                    | 0.92         |
|                              | 0.51820 | 77.26    | 32.55      | 3.21                      | -3.48                    | 0.82         |
|                              | 0.52610 | 77.31    | 34.10      | 3.25                      | -3.39                    | 0.80         |
|                              | 0.51840 | 77.26    | 32.62      | 3.09                      |                          | 0.98         |

**Таблица 4.** Термодинамические характеристики протонирования никотинат-иона (1) и никотиновой кислоты (2) в водно-этанольных растворах (кДж/моль);  $T = 298.15$  К,  $I = 0.25$  (NaClO<sub>4</sub>). Погрешности представляют собой доверительный интервал при доверительной вероятности 95%

| $x(\text{EtOH})$ , мол. доли | $-\Delta G_1 \pm 0.3$ [5] | $-\Delta G_2 \pm 0.4$ [5] | $\Delta H_1 \pm 0.7$ | $-\Delta H_2 \pm 0.5$ | $T\Delta S_1$ | $T\Delta S_2$ |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|---------------|---------------|
| 0                            | 27.74                     | 16.32                     | -13.94               | 2.38                  | 13.80         | 13.94         |
| 0.1                          | 27.40                     | 16.55                     | -9.87                | 4.80                  | 17.53         | 11.75         |
| 0.3                          | 29.00                     | 20.03                     | -2.97                | 4.44                  | 26.02         | 15.60         |
| 0.5                          | 30.94                     | 18.74                     | +1.77                | 1.30                  | 32.71         | 17.19         |
| 0.75                         | 31.11                     | 17.58                     | +0.88                | 1.22                  | 31.99         | 16.36         |

теплового эффекта процесса нейтрализации хлорной кислоты ( $-55.78 \pm 0.17$  кДж/моль) соответствует общепринятым стандартам [9] ( $-55.798 \pm \pm 0.075$  кДж/моль).

В исследованиях использовали кристаллическую никотиновую кислоту квалификации "ос. ч.", NaOH марки "ч.", HClO<sub>4</sub> марки "х. ч." без предварительной очистки. Натрий хлорнокислый марки "ч." очищали двукратной перекристаллизацией из воды. Спирт этиловый "ректификат" очищали перегонкой при атмосферном давлении. Остаточное содержание воды в этаноле (4.36%) учитывалось при приготовлении водно-спиртовых растворителей. Все растворы готовили на бидистилляте.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие атома азота пиридинового кольца и карбоксильной группы в молекуле никотиновой

кислоты определяет возможность присоединения двух атомов водорода к никотинат-иону.

Из данных табл. 4 видно, что увеличение содержания этанола в растворителе приводит к уменьшению экзотермичности реакции протонирования никотинат-иона с переходом в эндотермическую область. Зависимость энтальпии протонирования никотиновой кислоты от состава растворителя немонотонна и имеет минимум при составе растворителя 0.1 мол. долей этанола, что часто объясняют структурной организацией смешанного водно-этанольного растворителя.

Вклады энтальпийной и энтропийной составляющих в изменение энергии Гиббса реакции протонирования никотинат-иона (1) практически компенсируются, с небольшим преобладанием энтропии при высоких концентрациях спирта (табл. 4). Изменение энергии Гиббса реакции протонирования никотиновой кислоты (2) харак-

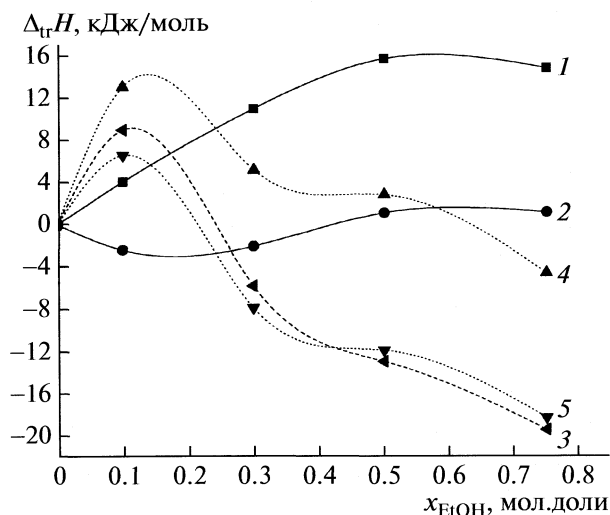


Рис. 2. Зависимости энтальпии переноса реакции протонирования никотинат-иона ( $\tau 1 - 1$ ), никотиновой кислоты ( $\tau 2 - 2$ ), сольватации протона ( $H^+ - 3$ ) [12], разность изменений энтальпий переноса никотиновой кислоты и никотинат-иона ( $HL-HL^- - 4$ ) протонированной формы никотиновой кислоты и никотиновой кислоты ( $H_2L^+-HL - 5$ ) от состава водно-этанольного растворителя;  $T = 298.15$  К,  $I = 0.25$  ( $NaClO_4$ ).

теризуется доминирующим влиянием  $T\Delta S$  по всему составу смешанного растворителя (табл. 4).

Значение энтальпии протонирования никотинат-иона в воде сопоставимо с представленными в литературе данными о протонировании аминов [4, 10, 11], что свидетельствует о присоединении протона к атому азота пиридинового кольца с образованием цвиттер-ионной формы никотиновой кислоты [2, 4, 5]. Возможными причинами резкого уменьшения экзотермичности реакции с ростом содержания органического компонента являются усиление сольватации донорного атома азота при десольватации продукта реакции; увеличение экзотермичности переноса протона из воды в водно-этанольные растворы (рис. 2) [12]. Это предположение подтверждается также значительным ростом энтропийной составляющей. Полученные результаты не отрицают вероятности изменения механизма протонирования [4, 5], так как близкие к нулю значения энтальпии обычно характерны для протонирования карбоксилатной группы [13, 14, 15].

Рассмотрим влияние состава растворителя на энтальпию переноса реакции протонирования никотинат-иона из воды в водно-этанольные растворы. В области составов водно-органического растворителя с малым содержанием этанола наблюдается преобладание энтальпии переноса лигандной составляющей над переносом протона (рис. 2).

Плавное увеличение эндотермичности переноса реакции с ростом содержания спирта определяется компенсацией вкладов протона и лигандов при средних концентрациях этанола (0.3 мол. доли) и доминированием энтальпии переноса протона в растворителях, богатых этанолом (рис. 2).

Незначительное изменение энтальпии переноса реакции протонирования никотиновой кислоты, характерное для изозарядных процессов, практически обеспечивается компенсацией вкладов сольватации протона, лиганда и его протонированной частицы (рис. 2). Рост энтропии реакции протонирования никотинат-иона (табл. 4) будет являться закономерным результатом действия двух взаимозависимых факторов: ослаблением кислотности никотиновой кислоты при повышении концентрации этанола и высвобождением большего количества молекул растворителя при десольватации протона.

Работа выполнена при поддержке программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)” по проекту 2.1.1./5594.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спиричев В.Б. Обогащение пищевых продуктов витаминами и минеральными веществами. Наука и технология. Новосибирск: Сиб. Унив. Изд-во, 2005.
2. Christensen J.J. et al. // J. Chem. Soc. (A). 1969. P. 1212.
3. Martell A.E., Smith R.M. // Critical Stability Constants: Organic Complexes 1982. V. 5.
4. Niazi M.S.K., Mollin J. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. P. 830.
5. Куранова Н.Н., Душина С.В., Шарнин В.А. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 12. С. 2076.
6. Васильев В.П., Козловский Е.В., Мокеев А.А. // Там же. 1980. Т. 25. № 7. С. 1765.
7. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа. 1993. 112 с.
8. Kilday M.V. // J. Research NBS. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
9. Vanderzee C.E., Swanson J.A. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 12. P. 2608.
10. Capone S., Casale A., Curro A. et al. // Ann. Chim. (Rome). 1986. V. 76. № 11–12. P. 441.
11. Шорманов В.А., Пухов С.Н., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1370.
12. Невский А.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 6. С. 730.
13. Cerda V., Casassas E., Montelongo F.G. // Thermochem. Acta. 1981. V. 47. № 3. P. 343.
14. Chakravorty S., Pal A., Lahiri S. // Ibid. 1988. V. 124. P. 43.
15. Aditya S., Roy A., Lahiry S. // Z. Phys. Chem. (Leipzig) 1977. B. 258. S. 1033.

## VINYL ACETATE FORMATION IN THE REACTION OF ACETYLENE WITH ACETIC ACID CATALYZED BY ZINC ACETATE SUPPORTED ON POROUS CARBON SPHERES

© 2010 Feng-Wen Yan, Cun-Yue Guo, Fang Yan, Feng-Bo Li, Qing-Li Qian, Guo-Qing Yuan

*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Laboratory of New Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China*

*E-mail: cyguo@iccas.ac.cn, yuangq@iccas.ac.cn*

Received April 9, 2009

**Abstract** – A kind of porous carbon spheres (PCS) was prepared by the carbonization of poly(vinylidene chloride) synthesized by suspension polymerization. Structure analyses revealed the existence of bumps and holes on the surface of PCS. The PCS, with the pore size between 0.8–1.2 nm, could be used as the support of zinc acetate because of the regular shape, high specific surface area, and good mechanical strength. Vinyl acetate was produced from acetylene and acetic acid using the PCS-supported zinc acetate (PCS-Zn) under mild conditions. In a single-pass operation performed at 220°C, the conversions of acetic acid and acetylene reached 22.6 and 5.3% respectively while the activity of vinyl acetate formation was above 1000 g mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

### INTRODUCTION

Vinyl acetate (VAc) is one of the 50 chemical feedstock produced in large quantity worldwide. VAc, after a series of syntheses of its derivatives, has found increasing wide applications in the production of polymers such as, polyvinyl acetate and vinyl acetate copolymers [1]. Currently, VAc is commercially produced using either ethylene and acetic acid (ca. 70%) or acetylene and acetic acid (ca. 30%) as starting materials. Although the acetylene-based method is economically less profitable compared with the case of utilizing ethylene, the daily exhausted petroleum resource and ever increasing oil price make the former route rather competitive in regions where calcium carbide and natural gas are more inexpensive and easily obtained [2].

Since the first synthesis of VAc from acetylene and acetic acid with zinc acetate adsorbed on charcoal [3], great efforts have been made in search of more industrially applicable supports and catalytically active components or their combination [4–6]. Up to now, considering the properties such as surface area, mechanical strength, reactant conversion, catalytic activity, and catalyst lifetime, active carbon has become almost the only commercial support and zinc compounds, zinc acetate in particular, have proved to be the predominant active species because they are less toxic, inexpensive, and conveniently available [4–6]. In addition to zinc species, other metal compounds used as additives to improve the catalyst performance have also been attempted [7, 8].

In the present study, a kind of porous carbon spheres (PCS) was synthesized and used for the first time to support zinc acetate (PCS-Zn). Encouraging results in the formation of vinyl acetate from acetylene

and acetic acid are expected after employing such a support that possesses high BET surface area, uniform pore size distribution, high mechanical strength, and good stability.

### EXPERIMENTAL

#### *Preparation of the PCS*

The PCS were prepared by the carbonization of poly(vinylidene chloride) that was synthesized by suspension polymerization. Distilled vinylidene chloride was polymerized in suspending agent (saturated Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution). The initiator was azobisisobutyronitrile (ABVN) [1% (mol ratio) of monomers]. Bentonite powder was used as the template of polymeric beads and dispersion phase. Suspension polymerization was performed at 40°C for 12 h under stirring (350–400 rpm). Poly(vinylidene chloride) beads of 40–60 mesh were obtained. The polymeric beads were then washed with hot water to remove excess bentonite powder and purified in an acetone stream to remove remaining monomers. The carbonization was conducted in a quartz tube at 180°C until volatile molecules, such as HCl, were removed from the polymer, and a sphere shape was kept. The temperature was then gradually elevated to 1000°C. All the above processes were conducted in an argon stream. In this way, PCS were obtained. When the spheres were cooled, they were washed in a hot solution of acetic acid and water to remove the impurity on the surface of the material. After washing, the PCS were desiccated for further use. The reagents used in the experiment were commercially obtained from Sigma Company.



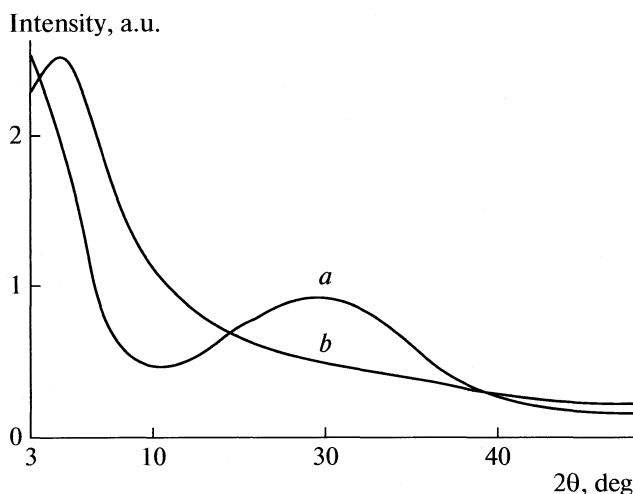


Fig. 1. XRD patterns of PCS treated at different carbonization temperatures.

#### Preparation of PCS-Zn

In a typical preparation, 2.0 g of zinc acetate dihydrate was dissolved in 10 ml of methanol before 10.0 g of PCS was impregnated in the solution and stirred for 0.5 h at room temperature. The mixture was put aside for 1 h before dried at 80°C in an oven. The Zn loading of PCS-Zn was found to be 5.0 wt% as measured by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES POEMS TJA Co.).

#### Formation of vinyl acetate with PCS-Zn

For each experiment, approximately 9 g of PCS-Zn was packed between quartz wool plugs in a quartz U-tube (i.d. = 10 mm) that was placed in an oil bath. Acetylene at atmospheric pressure was supplied to the U-tube via a flowmeter. Acetic acid was transported by a proportional pump to an evaporator before the U-tube. Products from the reaction of acetylene and acetic acid were analyzed by gas chromatography (GC) on a Shimadzu model GC-2014 gas chromatograph equipped with a flame ionization detector. A-WAX capillary column (diameter, 0.25 mm; length, 20 m) was used for separation. The products were also identified by gas chromatography–mass spectroscopy using a Shimadzu model GCMS-QP5050 instrument with a Stabilwax column.

#### Characterization of PCS

The detection of specific surface area and pore size distribution of PCS was performed over an ST-03 apertometer. Nitrogen sorption analyses were carried out to characterize the porosity properties. SEM was performed on a Hitachi S530 scanning electron microscope. AFM was conducted with a Nano Scope III (Digital Instruments). The samples for AFM were prepared by pressing the crushed beads to even the sur-

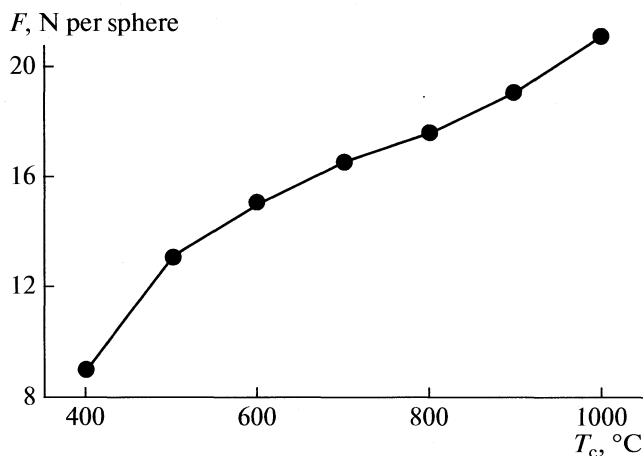


Fig. 2. Relationship between the mechanical strength ( $F$ ) and carbonization temperature ( $T_c$ ).

face, but the size and structure of micropores were kept constant. X-ray diffraction was performed on a D/Max-3B powder diffraction spectroscope.

## RESULTS AND DISCUSSION

#### Characteristics of the PCS

The material lost about 70% of its weight after carbonization and became more carbonaceous, the particle size of which was around 40–60 mesh. As can be seen in Fig. 1, the crystallinity of the carbon was higher after treated at 1000°C than at 400°C. Correspondingly, PCS had higher thermal stability and mechanical strength when treated at higher temperatures. The relationship between the mechanical strength and the carbonization temperature is shown in Fig. 2. The influence of the mechanical strength is mainly on the stability of the carbon structure. With the elevation of carbonization temperature, there was a sharp increase in the specific surface area of the resulting carbon spheres (Fig. 3). The sorption isotherm of the resultant PCS was characteristically described as a type I isotherm, and the BET model was used to calculate the porosity properties. The specific surface area of the PCS was about 930 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> at the carbonization temperature of 1000°C. The pore size distribution of the PCS is demonstrated in Fig. 4, the ordinate of which denotes the differential value of pore volume and pore size. The pores in the PCS are mostly micropores and the pore size is in the narrow range of 0.8–1.2 nm.

#### Effect of reaction temperature on the activity of VA formation

Figure 5 shows that the activity of vinyl acetate formation increased monotonously with the increment of

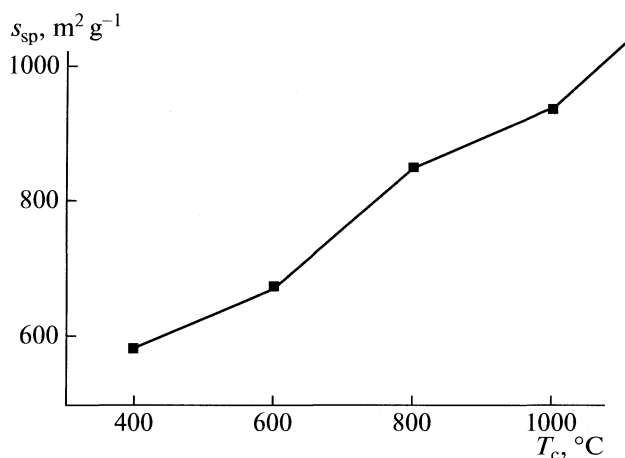


Fig. 3. Relationship between surface area ( $s_{sp}$ ) and carbonization temperature ( $T_c$ ).

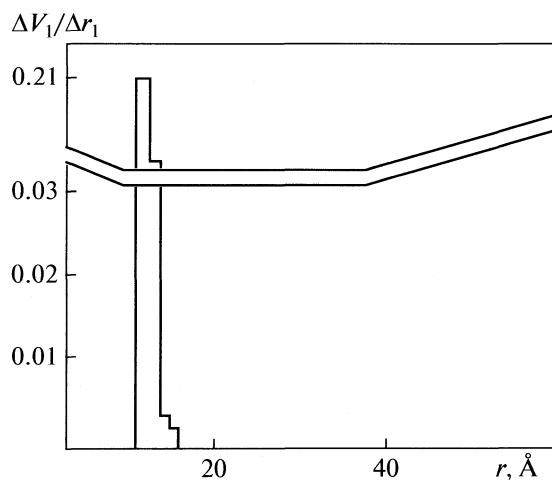


Fig. 4. Pore size distribution of PCS.

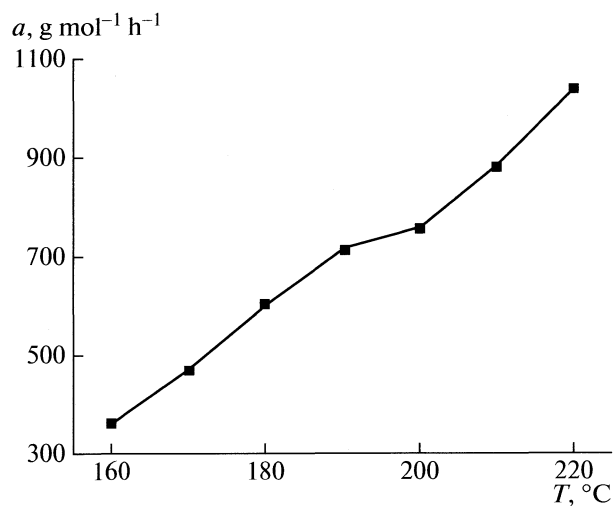
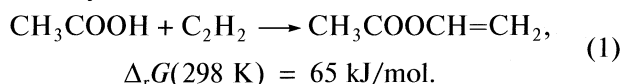


Fig. 5. Activity dependency on the reaction temperature.

reaction temperatures. The reaction of acetic acid with acetylene is exothermic:



Such that it's a heat-releasing one, the reaction at  $160^{\circ}\text{C}$  produced only about 360 g of vinyl acetate per mole of Zn per hour. Further increase of the temperature resulted in more formation of vinyl acetate. Because it's a common phenomenon that, for a catalytic reaction, more severe diffusion-controlling influence arises from higher surface area of the catalyst support, suitable increment of temperature speeds up the diffusion process, thus expediting the reaction rate [9]. When the temperature was elevated to  $190^{\circ}\text{C}$ , a temperature increase of only  $30^{\circ}\text{C}$  led to the value of activity of  $718 \text{ g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ , which doubles the value obtained at the reaction temperature of  $160^{\circ}\text{C}$ . Now that the present case is a single-pass operation, it's an encouraging result as expected. To increase the reaction temperature further slowed down the enhancement tendency of the activities. Additionally, a high activity value of  $1040 \text{ g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$  was realized at the reaction temperature of  $220^{\circ}\text{C}$ . For all the experiments performed at different temperatures, by-products like acetaldehyde, acetone, and butenal etc. existed in the reaction mixture were generally below 1.0, 0.01, and 0.015 wt% respectively (data not listed). This indicates the PCS to be a good laboratory-scale support in the formation of vinyl acetate with high selectivity.

#### *Effect of reaction temperature on the conversion of acetic acid and acetylene*

Keeping constant of the feed flow rate of acetic acid and acetylene, the effect of reaction temperature on the conversion of acetic acid and acetylene was investigated aiming to obtain some useful hints of the role of PCS support in the formation of vinyl acetate. Figure 6 reflects the result. For all the vinyl acetate formation reaction performed in the temperature range  $160\text{--}220^{\circ}\text{C}$ , the conversion of acetic acid increased from 7.8 to 22.6% with the rise of temperature. This increment tendency is in good accord with the change of vinyl acetate formation activities. Because the ratio of acetylene to acetic acid in the feed for these cases were maintained at 4.7/1 (mol/mol), which is well above the stoichiometric ratio of 1/1, quite a fraction of acetylene was unconverted during the single-pass vinyl acetate formation process. The highest value of acetylene conversion, 5.3%, was obtained at  $220^{\circ}\text{C}$ . For the catalyst support with much higher surface area too high reaction temperatures gave rise to marginal increase in the activities whereas more by-products were resulted. Meanwhile, high temperatures imposed adverse effect to the properties of the catalyst and more strict requirement for the equipment came forth accordingly. Considering the fact that there is always recycling system for unreacted reactants in industrial

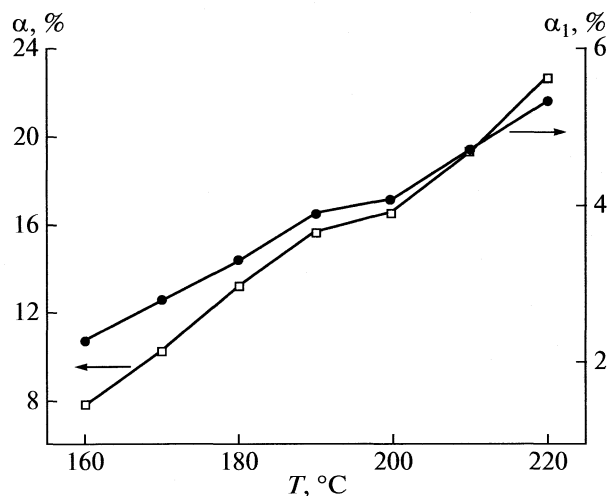


Fig. 6. Effects of reaction temperature ( $T$ ) on conversions of acetic acid ( $\alpha$ ) and acetylene ( $\alpha_1$ ).

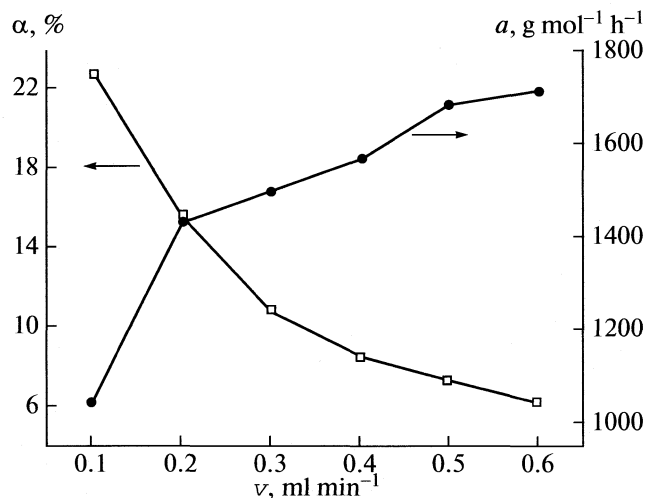


Fig. 7. Effects of acetic acid flow rate ( $v$ ) on the conversion of acetic acid ( $\alpha$ ) and activity ( $a$ ).

processes, both the conversion values of acetic acid and acetylene are worthy of further investigation into the potential of PCS as catalyst support for commercial applications.

#### *Effect of acetic acid flow rate on its conversion and the activity*

As indicated by Fig. 7, increasing the flow rate of acetic acid from 0.1 to 0.2 ml min<sup>-1</sup> led to rapid increase in the formation of vinyl acetate, jumping from 1040 to 1430 g mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Raising further the acetic acid flow rate resulted in gradually slowing increase in the activities. A flow rate increase from 0.5 to 0.6 ml min<sup>-1</sup> elevated slightly the activity from 1680 to 1710 g mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, implying the limited capacity of the PCS-Zn used in the present research. Also observed from Fig. 7 is the declining conversion of acetic acid as its flow rate increased. The conversion decreased by about 50% when the flow rate of acetic acid went up from 0.1 to 0.3 ml min<sup>-1</sup>. This tendency continued with further increase of the flow rate until a relatively stable value of ca. 9% was reached at the flow rate of 0.6 ml min<sup>-1</sup>. Not depicted herein for simplicity, as to a constant flow rate of acetylene of 200 ml min<sup>-1</sup>, the acetylene conversion went up with increasing flow rate of acetic acid. In this case, the highest conversion of acetylene reached 9.1% at the acetic acid flow rate of 0.6 ml/min for a single-pass operation.

Because the reaction rate of acetylene and acetic acid (reaction frequency:  $1.3 \times 10^{-4}$ – $4.2 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>) is far below the rates at which acetylene and acetic acid diffuse to zinc acetate in the pores of PCS, the influence of internal diffusion is negligible. So it's restricted to tremendously improve the activity by increasing the flow rate of acetic acid alone. To curb side reactions and better the performance of the catalyst at the same

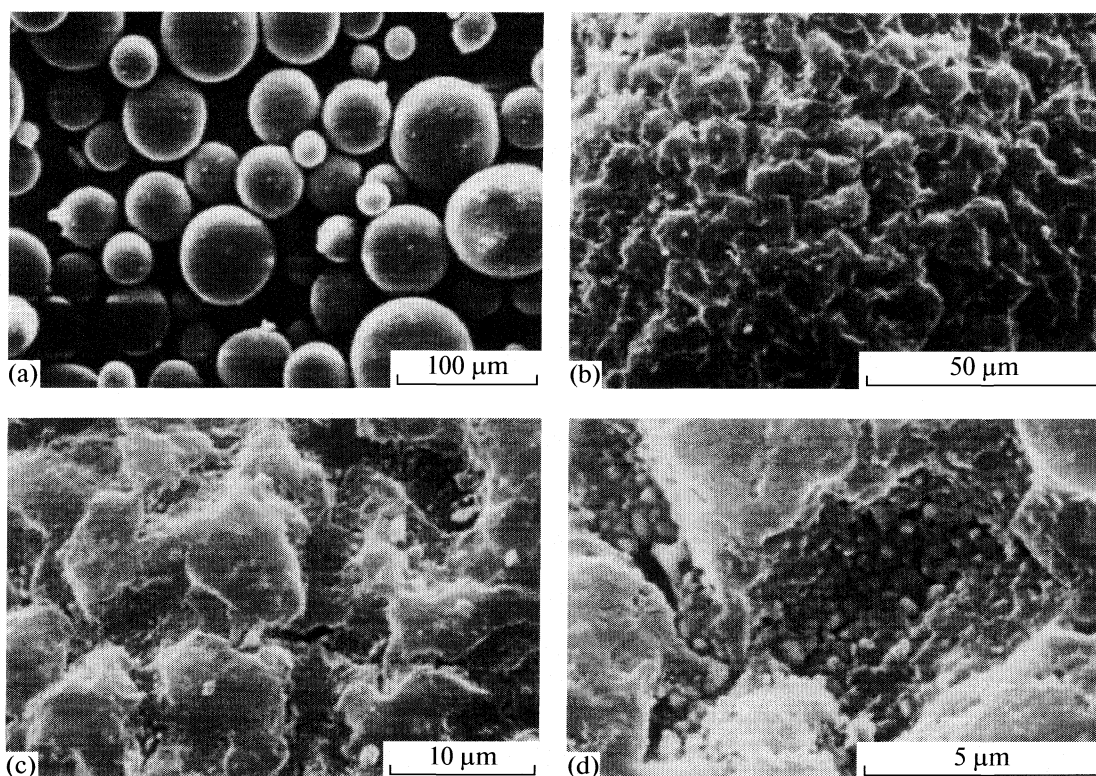
time, increasing of the space velocity is generally an alternative [10].

As the PCS-Zn catalyst prepared herein was from impregnation method, zinc acetate was prone to disperse in the micropores as mono-layers. There is moderate interaction between the Zn species and the carbon support, thus making it easier for the spontaneous migration and uniform dispersion of zinc acetate as mono-layers on the surface of the support at certain temperatures. It's believed that only the single-layers that contacted the carbon support behaved actively in the formation of vinyl acetate from acetic acid and acetylene [11].

#### *Effect of ratio of acetylene to acetic acid on the formation of vinyl acetate*

To tap the best performance of PCS-Zn in the present study, varying flow rates of acetylene and acetic acid were tested. The result of their effects on the conversions of the two reactants and the activities is listed in Table.

Known from the data is that, to obtain the acetic acid conversion above 22%, it's sufficient to employ the flow rate of acetic acid of 0.1 ml min<sup>-1</sup>. Further increase in acetylene flow rate only resulted in slight increment of the conversion of acetic acid, 22.6% at 200 ml min<sup>-1</sup>, 23.2% at 400 ml min<sup>-1</sup>, and 23.8% at 600 ml min<sup>-1</sup> when the acetic acid flow rate was fixed at 0.1 ml min<sup>-1</sup>. Compared to the change of acetic acid conversions, the activities in vinyl acetate formation also got steady increase with rising ratio of acetylene to acetic acid when the flow rate of acetic acid was maintained at 0.1 ml min<sup>-1</sup>. Now that the acetylene introduced into the reaction system was in great excess, continuing increase of the acetylene flow rate inevitably reduced its conversions at fixed acetic acid flow of



**Fig. 8.** SEM images of the porous carbon spheres: (a) spherical shape of the spheres, (b) scale like layers on the surface of a sphere, (c) gaps between the layers, (d) pores between the gaps.

$0.1 \text{ ml min}^{-1}$ . Simultaneous increase in the flow rates of acetylene and acetic acid improved the reaction activity to its highest value of ca.  $1850 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

However, both the conversions of acetylene and acetic acid lowered under these conditions. If the activity is expected to improve in large quantity signifi-

cant increase in the total pressure of the reactants will be a choice. For the sake of operation safety it's a general rule to carry out the reaction at atmospheric pressure of acetylene [12]. It's postulated that residence time was not long enough for the reactant molecules, which were in large excess, to get access to the active Zn sites, therefore the activity was limited to some extent accordingly.

Data of vinyl acetate formation of at various ratio of acetylene to HAC

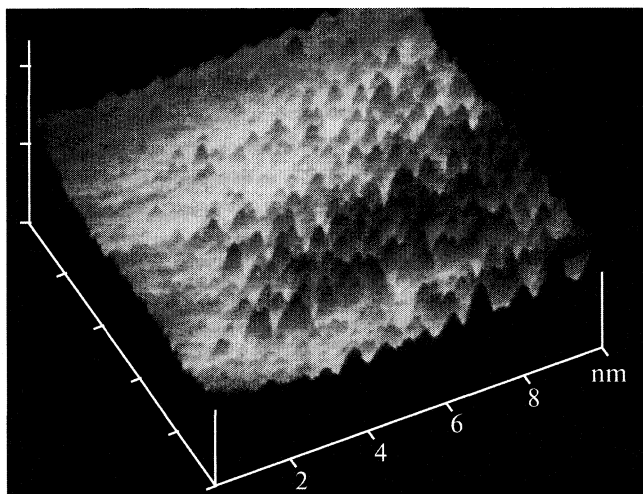
| Entry | $v_1$ , ml/min | $v$ , ml/min | $a$ , g/(mol h) | $\alpha$ , % | $\alpha_1$ , % |
|-------|----------------|--------------|-----------------|--------------|----------------|
| 1     | 200            | 0.1          | 1039.2          | 22.6         | 5.3            |
| 2     | 400            | 0.1          | 1067.4          | 23.2         | 3.5            |
| 3     | 400            | 0.2          | 1435.5          | 15.6         | 2.3            |
| 4     | 600            | 0.1          | 1095.0          | 23.8         | 2.2            |
| 5     | 600            | 0.4          | 1586.3          | 8.6          | 1.2            |
| 6     | 800            | 0.1          | 1053.6          | 22.9         | 1.8            |
| 7     | 800            | 0.4          | 1693.2          | 9.2          | 1.1            |
| 8     | 800            | 0.6          | 1849.6          | 6.7          | 1.0            |

Note. Reaction conditions: pressure of acetylene 0.1 MPa; temperature  $220^\circ\text{C}$ ; volume of PCS-Zn in the reactor  $12 \text{ cm}^3$ ;  $v_1$  and  $v$  are the flow rate of acetylene and acetic acid respectively,  $a$  is activity,  $\alpha$  and  $\alpha_1$  are the conversion of acetic acid and acetylene respectively.

#### *Influence of PCS structure on the formation of VAc*

The effective diameter of zinc acetate is 0.77 nm [13] which lies in the range of the pore diameters of 0.8–1.2 nm of the PCS support. So most of the zinc acetate was embedded into the pores of PCS especially at a low zinc loading as in the present research. Because the PCS was synthesized via polymerization method using very pure monomer, it meets the basic demands on a support: low contents of ash and toxic elements; surface area ca.  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , and well developed microporous structure etc. In addition, micropores are advantageous in the adsorption of zinc acetate without adverse effect on the pore structure.

As already described, the PCS possessed uniform size and global morphology. Such a support is suitable for repeated use due to its excellent mechanical strength originated from the high crystallinity. Found in the SEM images (Fig. 8) is that the PCS was of reg-



**Fig. 9.** AFM image of the porous carbon sphere surface. (Scan size: 10.0 nm, Setpoint: 0.0 V, Scan rate: 1.6 Hz, Number of samples: 256).

ular spheres (Fig. 8a) with scale-like layers (Fig. 8b) on its surface. Such a layer structure is advantageous for heat transfer and mass transport at large scale. Meanwhile the spherical shape could effectively reduce the dead volume of the fixed-bed reactor. Figure 8c depicts explicitly the gaps between layers and the uniform distance between layers. As noticed in Fig. 8d, most pores were existed in the limited space between gaps, such that the reactant molecules easily permeated to the micropores directly via the gaps, thus greatly reducing the diffusion resistance. In contrast, the adsorption on common activated carbon had to proceed step by step, first from the bulk phase into mesopores and from mesopores into micropores subsequently.

A more detailed three-dimensional AFM image of the sphere surface is illustrated in Fig. 9 that provide nearly atomic images to probe the morphology. Bumps and holes were observed on the surface. The hole size in the range of 0.8–1.2 nm agreed well with the pore distribution value obtained from nitrogen sorption. Compared to planar surface of other carbon supports, the rugged surface of PCS provided enormous specific surface area and offered much contact area for the reactants and zinc acetate. Moreover, the holes also helped to collect the product and possibly reduced the extent of side reactions.

## CONCLUSION

The porous carbon spheres possessing high mechanical strength, narrow pore size distribution, and high surface area proved itself to be an effective support for zinc acetate. The PCS with bumps and holes on its surface facilitated both heat transfer and mass transport during the reaction process. Small in pore diameter as it is, the PCS-Zn catalyst still exhibited high activities in the formation of vinyl acetate from acetic acid and acetylene at atmospheric pressure and moderate temperatures. The single-pass conversions of acetic acid and acetylene were comparable to others' results and the catalyst was supposed to be used repeatedly due to the good physical properties of PCS support.

## ACKNOWLEDGMENT

The financial support by Jiangsu Sopo Corporation (Group) Ltd. is acknowledged.

## REFERENCES

1. H. F. Rase, *Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts*, (CRC Press LLC, 2000).
2. X. J. Cheng, *Chem. Ind. Times* **22**, 68 (2008), in Chinese.
3. E. Baum, H. Deutsch, W. Herrmann, and M. Mugdan, DE403784 (1921) in German.
4. J. I. Kroschwitz, (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fifth ed., (John Wiley & Sons, New York, 2004–2005).
5. V. Agreda, and V. J. Zoeller, *Acetic Acid and its Derivatives*, (Marcel Dekker, New York, 1993).
6. D. M. Considine, *Chemical and Process Technology Encyclopedia*, (McGraw-Hill, New York, 1974).
7. S. D. Wei, and J. L. Yang, *Chem. Inter.* **13**, 55 (2006), in Chinese.
8. L. R. Feng, R. W. Zhang, F. L. Qiu, Q. Q. Wang, W. Y. Zhang, W. H. Fu, and Y. Z. Wu, ZL 200610095001.4 (2008), in Chinese.
9. G. L. Zhou, Y. Jiang, S. J. Lv, Z. J. Li, and F. L. Qiu, *Petrochem. Technol.* **33**, 608 (2004), in Chinese.
10. G. G. Jiang, J. Jun, Y. S. Shan, G. M. Jiang, and D. W. Lv, *Chem. React. Eng. Technol.* **12**, 281 (1996), in Chinese.
11. S. Chen, G. Y. Li, Y. Q. Wang, and B. L. Yu, *Chin. J. Catal.* **7**, 155 (1986), in Chinese.
12. S. J. Lv, F. L. Qiu, Y. J. Wang, and M. Y. Zhao, *Petrochem. Technol.* **18**, 374 (1989), in Chinese.
13. Q. W. Wang, *Shanxi Chem. Ind.* **24**, 60 (2004), in Chinese.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 544.016+544.252.4

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
ВОДА–ДЕКАНОЛ–НИТРАТ ЛАНТАНА–МОНОДОДЕЦИЛОВЫЙ ЭФИР  
ДЕКАЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2010 г. Н. М. Селиванова\*, А. И. Галеева\*, А. Б. Конов\*\*, О. И. Гнездилов\*\*,  
К. М. Салихов\*\*, Ю. Г. Галяметдинов\*•\*\*

\*Казанский государственный технологический университет

\*\*Российская академия наук, Казанский научный центр, Казанский физико-технический институт  
E-mail: yugal2002@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2009 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований фазового поведения самоорганизующейся системы на основе неионного ПАВ монододецилового эфира декаэтиленгликоля – гексагидрата нитрата лантана – воды и деканола. Построена фазовая диаграмма состояния, установлены концентрационные, температурные области существования и типы жидкокристаллических фаз. По данным вискозиметрии и ЯМР-самодиффузии проведен анализ структурных изменений в области фазовых переходов: гексагональная фаза–ламеллярная фаза–изотропная жидкость.

Известный интерес к ПАВ, как солюбилизующим агентам в последнее время значительно усилился благодаря их использованию в качестве темплатов при создании нано- и мезоструктурных материалов [1–3]. Способность ПАВ к самоорганизации в концентрированных системах лиотропных жидкокристаллических (ЛЖК) фаз делает их потенциально привлекательными в синтезе наноматериалов. Упорядоченная молекулярная организация лиомезофаз может являться матрицей для синтеза 1D, 2D и 3D-пространственных структур нано- и микромасштаба [4–9].

Данная работа является продолжением исследований в области синтеза лантаноидсодержащих ЛЖК, изучения процессов самоорганизации молекул ПАВ, жидкокристаллических и оптических свойств этих систем. Ранее в нашей группе были исследованы ЛЖК-системы на основе неионного ПАВ: монододецилового эфира декаэтиленгликоля ( $C_{12}EO_{10}$ , где  $EO_{10} = (-O-CH_2-CH_2-)_{10}$ ), нитратов лантаноидов и воды. Установлено образование лиомезофазы с гексагональной симметрией, стабильной в широком температурном и концентрационном диапазоне [10–12]. Согласно литературным данным добавление в бинарную систему ПАВ/вода слабополярного дифильного спирта, приводит к изменению структуры лиотропных фаз, кроме однофазных областей возникает большее число двухфазных и трехфазных зон, в которых сосуществуют различные типы фаз [13]. С целью модификации жидкокристаллических свойств и исследования влияния добавок органического компонента – деканола, на структурные и реологические свойства лантаноидсодержащих ЛЖК в настоящей работе были изуче-

ны методами вискозиметрии и ЯМР-самодиффузии системы на основе  $C_{12}EO_{10}/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в водно-деканольной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись системы на основе неионного ПАВ – монододецилового эфира декаэтиленгликоля  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$  (“Aldrich”), кристаллогидрата нитрата лантана  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (La(III)) (“Aldrich”), воды и деканола.

С помощью поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) были изучены жидкокристаллические свойства и идентифицированы образующиеся мезофазы. Измерения проведены на поляризационном микроскопе NAGEMA-K8, снабженном нагревательным столиком “Boetius” 79/5520. Температуры фазовых переходов регистрировались температурным датчиком Agmadigit. Точность измерения температуры составляла  $\pm 0.2$  К. Изучение реологических свойств проводили на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II + PRO, с измерительной системой конус/плита, имеющей электронную систему регулирования зазора, угол конуса 0.8 град, радиус конуса 2.4 см. Деформирование образцов производилось при разных скоростях сдвига в диапазоне от 0.38 до 100  $s^{-1}$  в интервале температур 10–90°C. Анализ экспериментальных данных проводился с использованием программы Rheocalc 32.

Измерения коэффициента самодиффузии (КСД) проводили на спектрометре фирмы BRUKER AVANCE 400 с резонансной частотой протонов 400.15 МГц, оснащенный приставкой

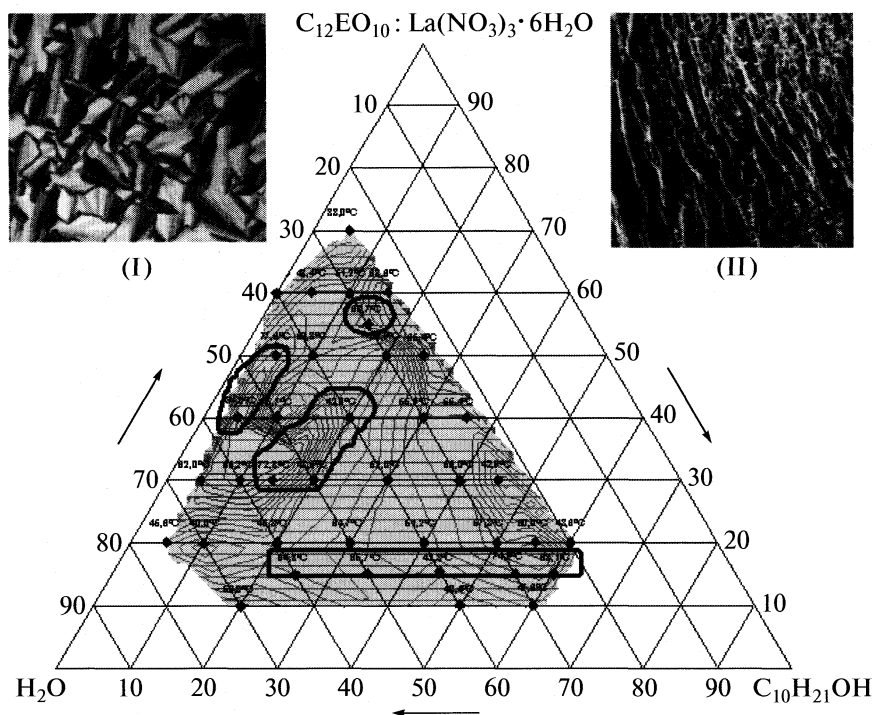


Рис. 1. Фазовая диаграмма многокомпонентной системы  $C_{12}EO_{10} : La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$ . Указанные температуры характеризуют фазовый переход мезофаза – изотропная жидкость, выделенные области соответствуют ламеллярной фазе; I – веерная текстура гексагональной лиотропной мезофазы, II – текстура лиотропной ламеллярной мезофазы.

импульсного градиента магнитного поля. Максимальное значение градиента: 0.535 Т/м. Для измерений КСД использовалась импульсная последовательность стимулированного эха [14]. В эксперименте варьировалась величина градиента (0–0.5 Т/м) при неизменных (в течение каждого из экспериментов) временах диффузии и длительности градиентных импульсов. Время диффузии для каждого отдельного эксперимента устанавливалось в пределах 60–100 мс, длительность градиентного импульса изменялась от 1 до 36 мс. КСД определялись из анализа диффузионных кривых, которые представляют собой зависимости интегральных интенсивностей наблюдаемых сигналов спинового эха, полученных возбуждением отдельных линий в протонных ЯМР-спектрах, от квадрата градиента магнитного поля.

Синтез ЛЖК-систем осуществлялся в мягких условиях путем смешения расчетных количеств компонентов системы соли ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), воды, ПАВ ( $C_{12}EO_{10}$ ) и деканола. Соотношение ПАВ : металл сохранялось постоянным 1 : 1 моль. Предварительно рассчитанная навеска соли растворялась в воде, нагретой до температуры 30°C, затем в данную систему вводился ПАВ также нагретый до 30°C и деканол. При перемешивании при комнатной температуре происходило образование лиотропной мезофазы.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные и температурные области существования лиотропной жидкокристаллической системы  $C_{12}EO_{10} : La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  представлены на изобарной фазовой диаграмме (рис. 1).

Формирование лиотропной мезофазы происходит в диапазоне концентраций компонентов от 10 до 70 мас. %  $C_{12}EO_{10} : La(III)$ , от 20 до 75 мас. %  $H_2O$ , от 0 до 60 мас. %  $C_{10}H_{21}OH$ . Добавление в систему деканола значительно расширяет концентрационный диапазон существования лиотропной системы и вызывает фазовые переходы с образованием как гексагональной, так и ламеллярной фазы, по сравнению с ранее изученной трехкомпонентной системой  $C_{12}EO_{10}/La(III)/H_2O$ , для которой характерна только гексагональная фаза [11]. Однако присутствие деканола снижает температурную область существования мезофазы. Наиболее высокая температура фазового перехода из ЖК-состояния в изотропную жидкость  $T_1 = 84.8^\circ C$  характерна для системы состава  $C_{12}EO_{10} : La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  (40; 55; 5 мас. % соответственно).

Исследования методом ПОМ показали, что система состава  $C_{12}EO_{10} : La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  (50; 45; 5 мас. %) проявляет лиотропный полиморфизм: при увеличении температуры отмечались последовательные фазовые переходы гекса-



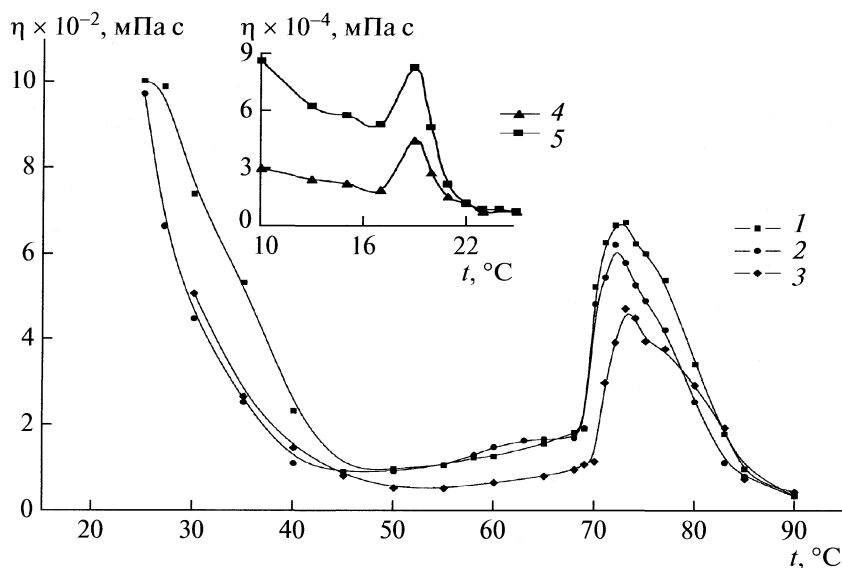


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости при различных скоростях сдвига для системы  $C_{12}EO_{10}$  :  $La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$ : 1 – 15, 2 – 37.5, 3 – 75, 4 – 0.75, 5 –  $0.38\text{ c}^{-1}$ .

гональная мезофаза – ламеллярная – изотропная жидкость. В диапазоне температур  $10\text{--}18^\circ\text{C}$  при исследовании образца системы в поляризованном свете наблюдалась текстура веерного типа (рис. 1), что позволило, согласно [15], охарактеризовать организацию амфифильных молекул в мезофазе как гексагональную. Далее при температуре  $19^\circ\text{C}$  прослеживалась смена текстур: на фоне веерной проявлялась текстура “мальтийский крест”, характерная, согласно [15] ламеллярной мезофазе (рис. 1). Интервал существования ламеллярной фазы составил  $53.6^\circ\text{C}$ . Фазовый переход из ламеллярной мезофазы в изотропную жидкость происходил при температуре  $72.6^\circ\text{C}$ .

С целью исследования структурных изменений, происходящих в данной ЛЖК-системе, проведены вискозиметрические исследования. Вискозиметрия широко используется для изучения структуры мезофаз, в частности для идентификации оптически изотропных и не фиксируемых методом ПОМ, кубических фаз, поскольку в таких системах четко проявляется корреляция реологического поведения, состава и молекулярной организации фаз [16, 17]. При наложении сдвиговых нагрузок жидкокристаллические фазы имеют сложные реологические отклики вследствие микроструктурной реорганизации доменов [13, 18]. Сдвиговая деформация сильно влияет на ориентацию и структуру лиотропных мезофаз, особенно в случае ламеллярных систем. Авторы [19] показали, что в системе додецилсульфат натрия/вода/деканол в условиях сдвига наблюдается переориентация ламелл. При высоких скоростях сдвига образцы с низким содержанием деканола претерпевали структурные изменения от полидоменов к пла-

нарно-ориентированным слоям, далее перпендикулярно-ориентированные слои трансформировались в мультиламеллярные везикулы, обусловленные дефектами структуры ламеллярной фазы. Кроме того, в области фазовых переходов наблюдаются значительные изменения реологических свойств [20, 21]. С целью изучения влияния на реологическое поведение молекулярной организации фаз нами проведены температурные исследования вязкости образца системы  $C_{12}EO_{10}$  :  $La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  (50; 45; 5 мас. %).

На температурных зависимостях вязкости (рис. 2) четко прослеживаются области с максимумами в области  $19$  и  $74^\circ\text{C}$ , отличающиеся на два порядка величиной эффективной вязкости, что обусловлено различной надмолекулярной организацией в исследуемых фазовых состояниях.

Гексагональная мезофаза характеризуется более плотной молекулярной упаковкой и соответственно более высокой вязкостью, по сравнению с ламеллярной фазой. В диапазоне температур  $10\text{--}25^\circ\text{C}$  вязкость системы высока и ее значение в условиях эксперимента может быть определена лишь при низких скоростях сдвига ( $\dot{\gamma}$ ). Наблюдаемый при температуре  $19^\circ\text{C}$  максимум вязкости связан с изменением молекулярной упаковки при переходе от гексагональной к ламеллярной фазе. По данным ПОМ при данной температуре отмечена смена текстур, характеризующая фазовый переход из гексагональной в ламеллярную фазу.

В интервале температур  $25\text{--}90^\circ\text{C}$  экспериментальные данные представлены при трех скоростях сдвига. Полученные кривые имеют сходный характер. На начальном участке в интервале  $25\text{--}45^\circ\text{C}$  происходит снижение вязкости обусловлен-



ное увеличением подвижности молекул в мезофазе, а также возможной ориентацией молекул в ламеллярных слоях в направлении потока. При дальнейшем увеличении температуры в диапазоне 45–70°C наблюдаются относительно пологие участки, где вязкость системы меняется незначительно. Этот участок реологической кривой является нетривиальным с точки зрения известной зависимости вязкости от температуры. В этом интервале температур, согласно данным ПОМ мезофаза стабильная и не претерпевает фазовых изменений. Вероятно, под влиянием деформации сдвига в системе не происходит дальнейшей переориентации молекулы в ламеллярной фазе и вязкость меняется с повышением температуры весьма незначительно.

В области фазового перехода мезофаза – изотропная жидкость при температуре 73°C на кривой вязкости наблюдается максимум. Согласно представлению Капустина в области фазовых переходов наблюдается скачкообразное изменение вязкости, вызванное разрушением молекулярной организации, при этом ширина и высота пика на температурной кривой в значительной степени зависит от природы вещества [20]. Такое поведение вязкости при структурных реорганизациях согласуются с идеями, развитыми Мандельштамом и Леонтовичем [21, 22].

Полученные данные показывают, что реологические свойства, в данном случае эффективная вязкость вещества зависят от структурных преобразований, фазовых переходов. Однако молекулярная подвижность также дает вклад в вязкость. Молекулярная подвижность отражает непосредственно локальные свойства вещества. Прямым методом изучения молекулярной подвижности является анализ сигналов ЯМР. В связи с этим нами изучено молекулярное движение в системе C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> : La(III)/H<sub>2</sub>O/C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH в различных состояниях, используя <sup>1</sup>H ЯМР высокого разрешения и технику импульсного градиента магнитного поля.

Измерена кинетика спада сигнала стимулированного спинового эха в зависимости от величины градиента магнитного поля. В эксперименте получали двумерный массив данных зависимости сигнала эха  $S(t, g)$  от времени наблюдения  $t$  и градиента поля  $g$ . Далее находили фурье преобразование по  $t$  и получали массив данных  $S(\omega, g)$ . В наших экспериментах  $S(\omega, g)$  имеет несколько максимумов. Максимумы отвечают либо разным молекулам, либо отдельным участкам молекул, либо они могут относиться к молекулам в разных областях микроскопически неоднородной среды. Сечения  $S(\omega, g)$  при фиксированных частотах  $\omega$ , отвечающих максимумам, дают зависимость сигнала от  $g$  (рис. 3). Одновременно этот сигнал зависит от подвижности молекул. Например, в модели диффузии молекул в бесконечной изотроп-

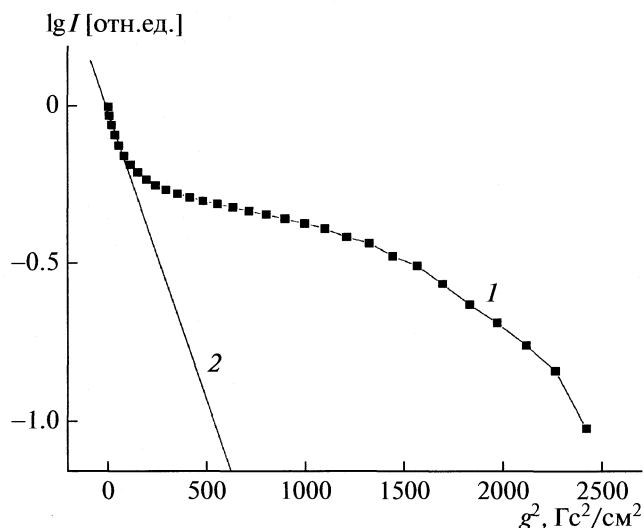


Рис. 3. Зависимость сигнала стимулированного эха протонов оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ в ЛЖК-системе C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> : La(III)/H<sub>2</sub>O/C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH от квадрата градиента ( $I$ ) при температуре –9°C и нахождение  $D_{эфф}$  по начальному участку зависимости ( $2$ ).

ной среде зависимость наблюдаемого сигнала стимулированного эха  $S$  от  $g$  и коэффициента самодиффузии молекул  $D$  должна описываться выражением [23]:

$$S = S_0 \exp \{-Dg^2\gamma^2\delta^2(\Delta - \delta/3)\}, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент самодиффузии,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $\delta$  – длительность градиентного импульса,  $\Delta$  – время между двумя градиентными импульсами,  $S_0$  – величина сигнала при нулевых градиентах.

Если экспериментальные данные аппроксимируются уравнением (1), то коэффициент легко находится. Однако в наших экспериментах данные не описываются одной экспонентой вида (1). В этой ситуации принято определять эффективный коэффициент самодиффузии  $D_{эфф}$  по начальному участку достаточно малых значений  $g$  (рис. 3). Для этого экспериментальные значения при малых  $g$  сравниваются с выражением, которое получается из (1) в линейном по  $g^2$  приближении:

$$S = S_0 \left\{ 1 - D_{эфф}g^2\gamma^2\delta^2\left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) + \dots \right\}, \quad (2)$$

где  $D_{эфф}$  – феноменологический параметр, в случае микроскопически неоднородной среды, которая состоит из областей с разными коэффициентами диффузии,  $D_{эфф}$  равно средневзвешенному коэффициенту диффузии:

$$D_{эфф} = \sum_i D_i P_i, \quad (3)$$

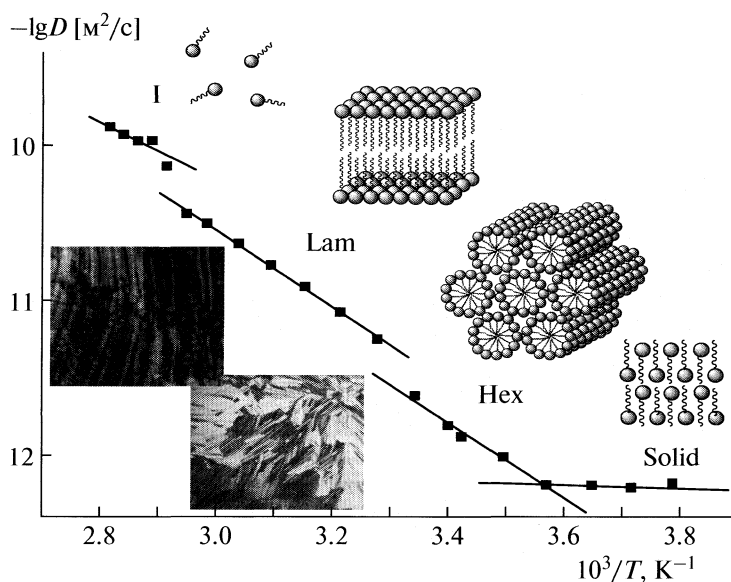


Рис. 4. Температурная зависимость КСД оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ в ЛЖК системе  $C_{12}EO_{10}$ :  $La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$ .

где  $D_i$  – КСД молекул в  $i$ -ой области микроскопически неоднородной среды,  $P_i$  – доля  $i$ -ой области в общем объеме образца.

Полученные таким образом эффективные коэффициенты самодиффузии оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ приведены на рис. 4. Из этого рисунка следует, что найденный КСД ведет себя по-разному в разных температурных интервалах. Сравнение этих данных с результатами исследования фазовых состояний методом ПОМ позволяет утверждать, что разные отрезки на температурной зависимости КСД соответствуют разным структурным состояниям.

В диапазоне температур от  $-9$  до  $+7^\circ C$  система находится в твердом состоянии, трансляционное движение отдельных молекул  $C_{12}EO_{10}$  в котором сильно затруднено, однако вращательное движение не затормаживается и, вследствие этого, диполь-дипольное взаимодействие усредняется, что даёт возможность получать разрешенные спектры и измерять коэффициенты диффузии отдельных фрагментов ПАВ. КСД в этом состоянии не меняется с ростом температуры, что находит отражение в близкой к нулю энергии активации. По-видимому, при этих низких температурах определяющий вклад в спад сигналов эха дает не молекулярная, а спиновая диффузия. Полученный в этой области температур коэффициент диффузии согласуется с ожидаемым значением коэффициента спиновой диффузии в системе протонов.

При температуре  $\sim 7^\circ C$  происходит фазовый переход системы в жидкокристаллическое состояние, характеризующееся по данным ПОМ, гек-

сагональной надмолекулярной организацией молекул ПАВ. Диффузионное движение в этой упаковке имеет энергию активации  $\sim 20.2$  кДж/моль. Подобные значения энергии активации вполне согласуются с предположениями о молекулярной диффузии аксиально-ориентированных молекул  $C_{12}EO_{10}$  вдоль длинной оси цилиндрических агрегатов, формирующих гексагональную мезофазу [24]. Дальнейшее увеличение температуры (в области  $26-32^\circ C$ ) приводит к фазовому переходу гексагональная мезофаза – ламеллярная мезофаза, что отражается и на характере движения. Энергия активации для обеих фаз имеет близкое значение  $\sim 20.3$  кДж/моль. Однако, предэкспоненциальный множитель в Аррениусовской температурной зависимости КСД, характеризующий упорядоченность системы, для ламеллярной фазы имеет несколько большее значение  $D_{0\text{ lam}} = 6.37 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с, чем для гексагональной  $D_{0\text{ hex}} = 3.15 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с. Согласно соотношению

$$D_0 \sim e^{\Delta S/k}, \quad (4)$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии в ходе элементарного акта диффузии (энтропия активации),  $k$  – постоянная Больцмана, различие в значениях предэкспоненциальных множителей в разных фазовых состояниях свидетельствует о большей энтропии активации при диффузии молекул ПАВ в ламеллярной надмолекулярной организации.

При переходе в изотропную жидкость (в интервале температур  $67-72^\circ C$ ) энергия активации падает до  $\sim 16$  кДж/моль.

Таким образом, изучено фазовое поведение лиотропной ЖК-системы  $C_{12}EO_{10}$ :

La(III)/H<sub>2</sub>O/C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH, построена изобарная диаграмма состояния. В условиях сдвиговой деформации исследованы полиморфные превращения гексагональная фаза – ламеллярная фаза, а также фазовый переход из ламеллярной мезофазы в изотропную жидкость. Анализ данных самодиффузии позволил оценить молекулярную динамику и энергетические характеристики структурных изменений, происходящие в системе при изменении температуры. Показана хорошая корреляция результатов исследования фазовых переходов рядом методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00984-а), НШ-4531.2008.2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu Y., Guo X., Shen Y. et al. // Nanotechnology. 2007. V. 18. № 19. P. 195601/1.
2. Huang N.M., Kan C.S., Khiew P.S., Radiman S. // J. Materials Science. 2004. V. 39. P. 2411.
3. Steinmiller E.M.P., Choi K.-S. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 12710.
4. Qiu H., Sakamoto Y., Terasaki O., Che S. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 425.
5. Huang N.M., Kan C.S., Radiman S. // Appl. Phys. A. 2003. V. 76. P. 555.
6. Braun P.V., Osenar P., Twardowski M. et al. // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. P. 1745.
7. Wang L., Huang C., Chang C. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. V. 110. P. 451.
8. Aranda P., Kun R., Martín-Luengo M.A. et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 84.
9. Gin D.L., Vara J.E., Noble R. et al. // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. P. 367.
10. Селиванова Н.М., Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 753.
11. Осипова В.В., Селиванова Н.М., Дановский Д.Е. // Вестн. Казанского технологич. ун-та. 2007. № 5. С. 30.
12. Селиванова Н.М., Осипова В.В., Стрелков М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 1. С. 55.
13. Холмберг Х., Иенссон, Кронберг Б и др. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бином, 2007. С. 312.
14. Tanner J.E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 2523.
15. Demus D., Goodby J., Gray G.W. et al. Handbook of Liquid Crystals. Weheim: Wiley-VCH, 1998. V. 2B. P. 341.
16. Khiew P.S., Radiman S., Huang N.M. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 247. P. 35.
17. Mezzenga R., Cedric M., Colin S. et al. // Langmuir. 2005. V. 21. P. 3322.
18. Burghardt W.R. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 471.
19. Zipfel J., Berghausen J., Lindner P. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 2841.
20. Капустин А.Н. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. С. 269.
21. Мандельштам Л.И., Леонтович М.А. // Докл. АН СССР. 1936. № 3(XII). С. 111.
22. Мандельштам Л.И., Леонтович М.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1937. № 7. С. 438.
23. Stejskal E.O., Tanner J.E. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 288.
24. Селиванова Н.М., Гнездилов О.И., Конов А.Б и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 3. С. 495.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ  
ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2010 г. Т. Д. Орлова, А. В. Катровцева, С. А. Бычкова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: ail@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.04.2009 г.

Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты комплексообразования ионов цинка(II) и никеля(II) с янтарной кислотой при 298.15 К и нескольких значениях ионной силы на фоне  $NaNO_3$ . Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования в водном растворе.

В литературе имеются данные по константам образования комплексов цинка(II) и никеля(II) с янтарной кислотой ( $HOOCCH_2CH_2COOH$ ,  $H_2L$ ) [1–8]. Во всех работах представлены данные по устойчивости комплексов  $ZnL$  и  $NiL$ . В качестве наиболее вероятных значений по константам образования  $NiL$  ( $\beta_{NiL}$ ) мы приняли данные авторов [8], определенные методом потенциометрического титрования и спектрофотометрии в широком интервале концентрационных соотношений и ионной силе  $I = 0.1(KNO_3)$ :  $lg\beta_{NiL} = 1.62 \pm 0.02$ . Немногочисленные сведения имеются о существовании комплексов  $ZnL_2^{2-}$  и  $ZnHL^+$ , но значения их констант существенно отличаются друг от друга. Поэтому в своих исследованиях мы учитывали только образование комплекса  $ZnL$ . Для удобства сравнения литературных данных по константам образования  $ZnL$  мы пересчитали их на  $I = 0$  по уравнению с одним индивидуальным параметром [9] (табл. 1). В дальнейших расчетах использовали среднее арифметическое из пяти значений  $lg\beta_{ZnL}^0 = 2.70 \pm 0.09$ , приведенных в табл. 1.

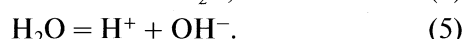
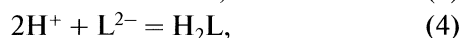
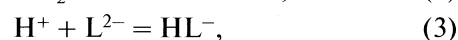
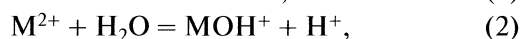
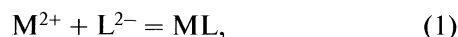
Тепловые эффекты образования комплексов никеля(II) и цинка(II) с янтарной кислотой, определенные прямым калориметрическим методом, при 298К и  $I = 0.1$  (KCl) приведены в [3]:  $\Delta H_{NiL} = 10.5$  кДж/моль,  $\Delta H_{ZnL} = 18.4$  кДж/моль.

Цель работы – прямое калориметрическое измерение тепловых эффектов реакций образования комплексов цинка(II) и никеля(II) с янтарной кислотой в водном растворе, исследование влияния концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики процессов комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали янтарную кислоту марки “х.ч.”. Растворы нитратов никеля и цинка готовили из перекристаллизованного препарата марки “х.ч.”. Концентрацию солей в растворе определяли комплексонометрически. Для создания необходимой ионной силы использовали нитрат натрия марки “х.ч.”. Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [10].

Для выбора условий проведения калориметрического опыта рассчитывали равновесный состав раствора по программе “RRSU” [11] с учетом реакций:



Для расчета использованы константы ионизации янтарной кислоты [12], комплексообразования янтарной кислоты с ионами  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , пересчитанные на фиксированные ионные силы [9]. Гидролиз ионов  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  учитывали по данным [13].

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов  $Zn^{2+}$  с янтарной кислотой

| $I$           | $lg\beta_1$ | $lg\beta_1^0$ |
|---------------|-------------|---------------|
| 0.2 KCl       | 1.78 [1]    | 2.87          |
| 0.1           | 1.60 [2]    | 2.49          |
| 0             | 2.47 [3]    | 2.47          |
| 1.0 $NaClO_4$ | 1.48 [4]    | 2.82          |
| 0.1 $KNO_3$   | 1.97 [8]    | 2.86          |

Относительный вклад каждого из этих процессов в экспериментально измеренный тепловой эффект зависит от концентрационных соотношений и величины pH раствора. Условия проведения калориметрического опыта выбирали таким образом, чтобы вклад побочных процессов был минимальным.

Для определения энтальпий образования комплексов ZnL с янтарной кислотой экспериментально измеряли теплоты взаимодействия раствора  $Zn(NO_3)_2$  (концентрации 0.9032 моль/кг раствора) с 0.03 М раствором янтарной кислоты в различных областях pH. Измерения проводили в областях pH 5.3–6.0 и 4.5–5.0. Для определения тепловых эффектов образования комплексов никеля(II) с янтарной кислотой измеряли теплоты взаимодействия раствора  $Ni(NO_3)_2$  (концентрации 0.8490 моль/кг раствора) с 0.04 М растворами янтарной кислоты, имеющими pH 6.3. Значение pH менялось в результате калориметрического опыта от 6.3 до 5.8. Измерение pH в начале и конце калориметрического опыта проводили на pH-метре 340. Определение тепловых эффектов проводили при 298 К, значения ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 ( $NaNO_3$ ). В реакционный сосуд калориметра помещали нейтрализованные до заданного значения pH растворы янтарной кислоты. В ампулу вводили точную навеску раствора нитрата цинка или нитрата никеля. Навески растворов взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью  $5 \times 10^{-5}$  г. Также измерены теплоты разведения растворов  $Zn(NO_3)_2$  и  $Ni(NO_3)_2$  в растворах фонового электролита. Экспериментальные результаты приведены в табл. 2 и 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При определении тепловых эффектов образования комплексов цинка(II) и никеля(II) с янтарной кислотой возможно протекание реакций (1)–(5). В этом случае экспериментальный тепловой эффект имеет вид:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_1 \Delta H_{\text{ML}} + \sum \alpha_i \Delta_r H_i, \quad (6)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H$  – тепловые эффекты взаимодействия растворов  $Zn(NO_3)_2$  или  $Ni(NO_3)_2$  с раствором янтарной кислоты, имеющим заданное значение pH,  $\Delta_{\text{dil}}H$  – теплота разведения нитрата цинка или нитрата никеля в растворах фонового электролита,  $\alpha_1$  – полнота протекания процесса (1),  $\alpha_1 = [ML]/c_{M^{2+}}^\circ$ ; где [ML] – равновесная концентрация комплекса, рассчитанная по программе RRSU;  $c_{M^{2+}}^\circ$  – общая концентрация металла;  $\sum \alpha_i \Delta_r H_i$  – вклад одновременно протекающих побочных процессов (2)–(5) в измеряемый тепловой эффект. По

Таблица 2. Энтальпии взаимодействия (Дж/моль) 0.04 М раствора янтарной кислоты с раствором  $Ni(NO_3)_2$  ( $c = 0.8490$  моль/кг раствора)

| $m_{Ni(NO_3)_2}, \text{ г}$ | $\Delta_{\text{mix}}H$ | $-\Delta_{\text{dil}}H$ | $\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H$ |
|-----------------------------|------------------------|-------------------------|---|
| $I = 0.1$                   |                        |                         |   |
| 0.87790                     | 4160                   | $720 \pm 30$            | 4880  |
| 0.90255                     | 4040                   |                         | 4760  |
| 0.92190                     | 4040                   |                         | 4760  |
| 0.93190                     | 4070                   |                         | 4790  |
| $I = 0.5$                   |                        |                         |   |
| 0.89155                     | 1530                   | $1190 \pm 50$           | 2720  |
| 0.89785                     | 1610                   |                         | 2800  |
| 0.90035                     | 1570                   |                         | 2760  |
| $I = 1.0$                   |                        |                         |   |
| 0.89320                     | 630                    | $1650 \pm 50$           | 2280  |
| 0.89695                     | 620                    |                         | 2270  |
| 0.91645                     | 590                    |                         | 2240  |

программе “RRSU” рассчитывали ионный состав раствора до и после калориметрического опыта с учетом реакций (1)–(5).

Расчет ионного состава показал, что в условиях калориметрического опыта ионы цинка и никеля вступают в реакцию образования комплекса ML на ~30–50%. Вклад процессов (3) и (4) в экспериментальный тепловой эффект составил от ~2 до 10%. Следовательно, необходимо учитывать поправку на тепловые эффекты ионизации янтарной кислоты.

Тепловые эффекты образования комплексов цинка(II) и никеля(II) с янтарной кислотой рассчитывали по универсальной программе HEAT [14] путем минимизации критериальной функции  $F$  по искомым параметрам:

$$F = \sum_{i=1}^N \omega_i (\Delta H_i^{\text{эксп}} - \Delta H_i^{\text{выч}})^2, \quad (7)$$

где  $\Delta H_i^{\text{выч}}$  – рассчитанный тепловой эффект при заданных значениях общих концентраций  $c_{M^{2+}}^\circ$ ,  $c_{L^{2-}}^\circ$  и текущих  $\lg \beta$  и  $\Delta_r H$ ,  $N$  – число опытов;  $\omega_i$  – весовые множители. Необходимые для расчета данные по теплотам ионизации янтарной кислоты взяты из работы [12], диссоциации воды – из [15].

Оценку погрешностей  $\Delta_r H$  проводили на основе чувствительности функции  $F$  к изменению искомым параметров с учетом вклада всех факторов, определяющих точность экспериментальных данных. Рассчитанные тепловые эффекты приведены в табл. 4.

**Таблица 3.** Энтальпии взаимодействия (Дж/моль) 0.03 М раствора янтарной кислоты с раствором  $Zn(NO_3)_2$  ( $c = 0.9032$  моль/кг раствора)

| $I$          | $m_{Zn(NO_3)_2}, \Gamma$ | $-\Delta_{mix}H$ | $-\Delta_{dil}H$ | $-(\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H)$ |
|--------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------------------------|
| pH 5.30–6.00 |                          |                  |                  |                                    |
| 0.1          | 0.40930                  | 6150             | $1590 \pm 40$    | 7740                               |
|              | 0.40775                  | 5950             |                  | 7540                               |
|              | 0.42115                  | 5850             |                  | 7440                               |
| 0.5          | 0.39635                  | 2900             | $1740 \pm 50$    | 4640                               |
|              | 0.40635                  | 2700             |                  | 4440                               |
|              | 0.41885                  | 2800             |                  | 4540                               |
| 1.0          | 0.39965                  | 2190             | 2120             | 4310                               |
|              | 0.40100                  | 2000             |                  | 4120                               |
|              | 0.40280                  | 2040             |                  | 4160                               |
|              | 0.40595                  | 2200             |                  | 4320                               |
| pH 4.50–5.00 |                          |                  |                  |                                    |
| 0.1          | 0.38880                  | 3970             | $1590 \pm 40$    | 5560                               |
|              | 0.39195                  | 3840             |                  | 5430                               |
|              | 0.39380                  | 3940             |                  | 5530                               |
|              | 0.42235                  | 3920             |                  | 5510                               |
| 0.5          | 0.39795                  | 1280             | $1740 \pm 50$    | 3020                               |
|              | 0.40930                  | 1230             |                  | 2970                               |
|              | 0.41085                  | 1260             |                  | 3000                               |
| 1.0          | 0.38790                  | 750              | $2120 \pm 40$    | 2870                               |
|              | 0.38795                  | 450              |                  | 2570                               |
|              | 0.39770                  | 540              |                  | 2660                               |
|              | 0.40155                  | 700              |                  | 2820                               |

Величины  $\Delta_r H$  приведенные в литературе [3] отличаются от тепловых эффектов определенных нами. По-видимому, это связано с различием значений констант комплексообразования, применяемых в расчетах тепловых эффектов.

**Таблица 4.** Термодинамические характеристики комплексообразования  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  с янтарной кислотой

| $I$                      | $-\Delta G,$<br>кДж/моль | $\Delta H,$<br>кДж/моль | $\Delta S,$<br>Дж/(моль К) |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| $Zn^{2+} + L^{2-} = ZnL$ |                          |                         |                            |
| 0                        | $15.41 \pm 0.51$         | $16.85 \pm 0.40$        | $108.2 \pm 2.2$            |
| 0.1                      | $10.33 \pm 0.51$         | $15.28 \pm 0.27$        | $85.9 \pm 1.9$             |
| 0.5                      | $8.10 \pm 0.51$          | $14.28 \pm 0.39$        | $75.1 \pm 2.1$             |
| 1.0                      | $7.76 \pm 0.51$          | $14.06 \pm 0.34$        | $73.2 \pm 2.0$             |
| $Ni^{2+} + L^{2-} = NiL$ |                          |                         |                            |
| 0                        | $14.33 \pm 0.11$         | $10.85 \pm 0.15$        | $84.5 \pm 0.6$             |
| 0.1                      | $9.25 \pm 0.11$          | $9.30 \pm 0.08$         | $62.2 \pm 0.5$             |
| 0.5                      | $7.02 \pm 0.11$          | $8.36 \pm 0.13$         | $51.6 \pm 0.6$             |
| 1.0                      | $6.28 \pm 0.11$          | $8.24 \pm 0.07$         | $48.7 \pm 0.4$             |

Изменение энтальпии в процессах образования комплексов  $ZnL$  и  $NiL$  эндотермично при всех значениях ионной силы и уменьшается с ростом ионной силы раствора. Изменение энтропии в реакциях комплексообразования положительно, уменьшается с ростом концентрации фонового электролита, что связано главным образом с гидратационными эффектами, которыми сопровождается образование комплексов в водном растворе [9].

Тепловые эффекты при фиксированных значениях ионной силы были экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению [9]:

$$\Delta H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta H^0 + bI, \quad (8)$$

где  $\Delta H$  и  $\Delta H^0$  – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при  $I = 0$ ,  $\Psi(I)$  – функция ионной силы, вычисленная теоретически [9].

Результаты расчета термодинамических характеристик при  $I = 0$  и фиксированных значениях ионной силы приведены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что наиболее положительное значение имеет тепловой эффект образования комплекса  $ZnL$ .

**Таблица 5.** Термодинамические характеристики комплексообразования  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  с малеиновой кислотой\*

| <i>I</i>                 | $-\Delta G,$<br>кДж/моль | $\Delta H,$<br>кДж/моль | $\Delta S,$<br>Дж/(моль К) |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| $Zn^{2+} + L^{2-} = ZnL$ |                          |                         |                            |
| 0                        | $19.35 \pm 0.57$         | $11.09 \pm 0.21$        | $102.1 \pm 2.0$            |
| 0.1                      | $14.16 \pm 0.28$         | $9.32 \pm 0.12$         | $78.8 \pm 1.0$             |
| 0.5                      | $12.04 \pm 0.28$         | $8.45 \pm 0.15$         | $68.7 \pm 1.1$             |
| 1.0                      | $11.30 \pm 0.28$         | $7.58 \pm 0.15$         | $65.4 \pm 1.1$             |
| $Ni^{2+} + L^{2-} = NiL$ |                          |                         |                            |
| 0                        | $20.95 \pm 0.57$         | $5.94 \pm 0.32$         | $90.2 \pm 2.2$             |
| 0.1                      | $15.75 \pm 0.40$         | $4.35 \pm 0.28$         | $67.5 \pm 1.6$             |
| 0.5                      | $13.64 \pm 0.40$         | $2.91 \pm 0.14$         | $55.5 \pm 1.4$             |
| 1.0                      | $12.90 \pm 0.40$         | $2.48 \pm 0.06$         | $51.6 \pm 1.3$             |

\* Определены ранее в нашей лаборатории.

В табл. 5 отражены термодинамические характеристики процессов образования малеатов цинка и никеля. Процессы образования малеатов цинка и никеля менее эндотермичны по сравнению с образованием сукцинатов цинка и никеля. Очевидно, увеличение устойчивости и уменьшение тепловых эффектов образования малеатов цинка и никеля связано с наличием двойной связи (НООССН=СНСООН) в структуре малеиновой кислоты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cannon R., Kibrick A. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 2314.
2. Yasada M., Yamasaki K., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1960. V. 33. P. 1067.
3. McAuley A., Nancollas G., Torrance K. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 136.
4. Moriya H., Sekine T // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974. V. 47. P. 747.
5. Urbanska J. // Anal. Chim. Acta. 1992. V. 259. P. 311.
6. Khalil M., Radalla A. // Talanta. 1998. V. 46. P. 53.
7. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Тукумова Н.В., Высоцкая Т.В. // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 11. С. 1859.
8. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Тукумова Н.В., Букушина Г.Б. // Там же. 1999. Т. 44. № 7. С. 1165.
9. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
10. Орлова Т.Д., Бычкова С.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 806.
11. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
12. Орлова Т.Д., Бычкова С.А., Яшков П.В. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 6.
13. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 120 с.
14. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
15. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 27. № 9. С. 838.

## LARGE SCALE HARTREE–FOCK CALCULATIONS WITH CONVENTIONAL SCF ALGORITHM. INFLUENCE OF INTEGRAL AND INDEX COMPRESSION ON FOCK MATRIX CONSTRUCTION

© 2010 A. V. Mitin

Center for Environmental Kinetics Analysis, The Pennsylvania State University, State College PA 16802, USA  
E-mail: aum20@psu.edu

Received June, 10. 2008

**Abstract** – It is shown that a compression of two-electron integrals and their indices significantly improves efficiency of the conventional self-consistent field (SCF) algorithm for a solution of the Hartree–Fock equation by decrease the Fock matrix calculation time. The improvement is reached not only due to a reduction of the integral file size, but mainly because data compression reduces or even can eliminate a cache conflict in data transfer from the hard drive to the main computer memory. Thus, the conventional SCF algorithm with the data compression becomes very efficient and permits to carry out large-scale Hartree–Fock calculations. The largest Hartree–Fock calculations have been performed for RNA 433D structure from the PDB data bank with 6080 basis functions formed from 6–31G basis on a workstation with 1 GHz Alpha processor.

### INTRODUCTION

The conventional self-consistent field (SCF) algorithm for a solution of the Hartree–Fock equation consists in calculation of all necessary one- and two-electron integrals over the basis functions with following solution of this equation by the SCF iteration method [1–3]. The main disadvantage of this algorithm follows from the requirement to keep all non-zero two-electron integrals on the external computer memory. This leads to the main computational problem: during SCF iterations the processor (CPU) of a computer is in a waiting state significant or even most time due to slow input/output (I/O) transfer rate.

To overcome this problem a recalculation of all two-electron integrals at each SCF iteration and the use of improved starting orbitals to reduce the number of SCF iterations have been proposed [4]. Later this approach in a combination with the prescreening and the convergence acceleration techniques has been reintroduced in the direct SCF (DSCF) algorithm [5]. Many improvements and modifications of the DSCF algorithm have been later proposed [6–11].

There are two main approaches for improvements of the DSCF algorithm. The first one consists in the use of the fast multipole type methods [12–25] and the quantum chemical tree code [26–28] in the Fock matrix calculations, which gives a linear scaling Fock matrix calculation with respect to the number of basis functions [29–36]. The second approach is based on a reduction of the number of two-electron integrals by employing the resolution of identity (RI) approximation or density fitting (for Refs. see [37, 38]).

Despite of these developments, it needs to recall that the DSCF algorithm was introduced to overcome the computational problem on previous generation

computers. The typical feature of them was much faster CPU compared to I/O capabilities. Under this condition a recalculation of the integrals was a reasonable idea. However, the integral recalculation is a time consuming procedure. Therefore, the DSCF algorithm can outperform the conventional SCF algorithm when the time of the integral calculation will be smaller than the time necessary to transfer the integrals and their indices from the external to the main computer memory. Moreover, the linear scaling algorithms are not universal methods. Their linear scaling properties arise when an exponential decay of the density matrix is observed, which occurs only in molecules with the large gap between orbital energies of the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals. When the gap is small, these methods give quadratic dependence [34], as usual algorithms [3].

Recent investigations of the conventional SCF algorithm with data compression have shown that it permits to carry out large-scale Hartree–Fock calculations [39] and outperforms DSCF algorithm [40]. The present work deals with an investigation of a compression of two-electron integrals and their indices on a reduction of CPU system and waiting time of the Fock matrix calculation on conventional architecture computers. The previous similar investigations have been performed on FPS-264 attached processor with extremely slow I/O transfer rate [41–44]. Hence, those results cannot be directly applied to the modern computers which significantly changed during the last 25 years. Furthermore, the conventional SCF algorithm requires much smaller number of numerical operations per iteration than the DSCF algorithm. Therefore, reinvestigation of computational efficiency of the conventional SCF algorithm is now an impor-



**Table 1.** CPU user, system, and waiting time (in s) in the Hartree–Fock calculations of fullerene C<sub>60</sub> molecule with STO-3G and 3-21SP basis sets on the IBM RS6000/397

| Integral packing and cutoff precision | Comp. file size, MB | Integral packing |               |       |      | No integral packing |               |       |        |
|---------------------------------------|---------------------|------------------|---------------|-------|------|---------------------|---------------|-------|--------|
|                                       |                     | Int              | SCF Iteration |       |      | Int                 | SCF Iteration |       |        |
|                                       |                     | User + Sys       | User          | Sys   | Wait | User + Sys          | User          | Sys   | Wait   |
| STO-3G (300 basis functions)          |                     |                  |               |       |      |                     |               |       |        |
| 10 <sup>-6</sup>                      | 251.6               | 888.2            | 54.0          | 2.0   | 0.9  | 831.4               | 38.4          | 17.3  | 68.7   |
| 10 <sup>-7</sup>                      | 414.5               | 1184.5           | 76.2          | 6.6   | 11.3 | 1096.4              | 50.5          | 27.6  | 110.5  |
| 10 <sup>-8</sup>                      | 634.9               | 1512.1           | 103.7         | 16.7  | 4.9  | 1382.9              | 65.4          | 40.8  | 163.2  |
| 10 <sup>-9</sup>                      | 915.2               | 1868.4           | 137.0         | 23.1  | 8.1  | 1686.3              | 84.0          | 56.7  | 221.2  |
| 10 <sup>-10</sup>                     | 1263.3              | 2252.7           | 176.0         | 31.1  | 14.0 | 2014.3              | 105.4         | 76.3  | 289.9  |
| 10 <sup>-11</sup>                     | 1653.4              | 2668.2           | 215.5         | 40.0  | 28.6 | 2368.9              | 126.9         | 94.3  | 360.5  |
| 10 <sup>-12</sup>                     | 2056.5              | 3100.7           | 254.9         | 48.4  | 32.2 | 2741.6              | 148.2         | 113.4 | 428.1  |
| 3-21SP (540 basis functions)          |                     |                  |               |       |      |                     |               |       |        |
| 10 <sup>-6</sup>                      | 833.8               | 1230.9           | 215.3         | 23.4  | 5.0  | 1085.8              | 160.2         | 58.9  | 223.1  |
| 10 <sup>-7</sup>                      | 1424.2              | 1686.6           | 294.2         | 38.7  | 8.9  | 1462.5              | 203.3         | 97.2  | 371.4  |
| 10 <sup>-8</sup>                      | 2187.9              | 2237.1           | 392.6         | 57.5  | 13.9 | 1862.9              | 256.2         | 144.9 | 545.7  |
| 10 <sup>-9</sup>                      | 3217.0              | 2853.8           | 516.0         | 83.7  | 26.4 | 2322.9              | 332.2         | 205.3 | 770.8  |
| 10 <sup>-10</sup>                     | 4448.6              | 3505.7           | 655.4         | 114.4 | 42.6 | 2802.9              | 396.7         | 274.4 | 1018.5 |
| 10 <sup>-11</sup>                     | 5869.1              | 4230.0           | 805.5         | 148.2 | 68.6 | 3331.8              | 478.0         | 348.9 | 1287.9 |
| 10 <sup>-12</sup>                     | 7387.5              | 4948.3           | 953.0         | 182.8 | 99.3 | 3862.3              | 555.7         | 420.4 | 1549.1 |

tant problem. The results obtained in the present study give detail description of the data transfer in SCF algorithm and explain a super-linear scaling of semi-direct parallel SCF algorithm observed recently [45].

#### INFLUENCE OF TWO-ELECTRON INTEGRAL COMPRESSION ON EFFICIENCY OF CONVENTIONAL SCF ALGORITHM

The efficiency of the conventional SCF algorithm with integral and index compression [39] has been investigated in the Hartree–Fock calculations of fullerene C<sub>60</sub> and alanine decapeptide C<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>10</sub>H<sub>52</sub> molecules with STO-3G [46] and 3-21SP [47] basis. The total number of basis functions was 300 and 540 for the C<sub>60</sub> and 302 and 554 for the C<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>10</sub>H<sub>52</sub>, correspondingly. The calculations were performed in C<sub>1</sub> symmetry on IBM RS6000/397 workstation and on PC with Intel PIII 600 MHz CPU running Linux. The hard drive (HD) controller transfer rates were 40 MB/s on the RS6000 and 80 MB/s on the PC. The limitation on a file size connected with maximum capacity of a single HD has been overcome by development of a concept of the logical virtual disk allocated on few different HDs implemented in the program [48]. For this investigation the CPU user, the CPU system, and the CPU waiting time per iteration (averaged over all iterations), as well the CPU user and the

CPU system time of integral calculations have been measured in calculations with and without data compression for both molecules and both computers. The obtained results are presented in Tables 1–4. In conventional SCF algorithm the CPU system and the CPU waiting times are the times that are needed to transfer the integrals with their indices from the HD to the main computer memory.

Consider dependences of the CPU system and waiting times per iteration from the integral file size given in the Tables. The CPU waiting times are always smaller than the CPU system times in calculations with data compression and are larger in opposite cases. The results show that the CPU system and waiting times non-linear depend on the file size, although a linear dependence of these times has been expected. Examples of such behavior can be seen in calculations with data compression of C<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>10</sub>H<sub>52</sub> with STO-3G basis on the RS6000 and the PC given in columns 5, 6 of Table 2 and columns 4, 5 of Table 4, correspondingly. The graphs of these dependences plotted on Figs. 1 and 2 show the two regimes in data transfer between the HD and the main memory, where CPU system and/or CPU waiting time proportionally increase with the file size. However, these times increase much slowly in the first regime compared to the second. The change of data transfer regime can be attributed to a conflict in the cache memory of the HD or/and HD

**Table 2.** CPU user, system, and waiting time (in s) in the Hartree–Fock calculations of alanine decapeptide  $C_{30}O_{10}N_{10}H_{52}$  molecule with STO-3G and 3-21SP basis sets on the IBM RS6000/397

| Integral packing and cutoff precision | Comp. file size, MB | Integral packing |               |       |      | No integral packing |               |       |       |
|---------------------------------------|---------------------|------------------|---------------|-------|------|---------------------|---------------|-------|-------|
|                                       |                     | Int              | SCF Iteration |       |      | Int                 | SCF Iteration |       |       |
|                                       |                     | User + Sys       | User          | Sys   | Wait | User + Sys          | User          | Sys   | Wait  |
| STO-3G (302 basis functions)          |                     |                  |               |       |      |                     |               |       |       |
| $10^{-6}$                             | 119.7               | 753.3            | 36.3          | 1.1   | 0.8  | 726.5               | 28.9          | 8.5   | 33.5  |
| $10^{-7}$                             | 207.8               | 1015.6           | 48.8          | 1.8   | 0.6  | 970.5               | 35.5          | 14.3  | 55.4  |
| $10^{-8}$                             | 325.6               | 1314.2           | 64.0          | 2.6   | 0.9  | 1243.9              | 44.3          | 21.3  | 84.3  |
| $10^{-9}$                             | 473.0               | 1639.9           | 82.5          | 12.0  | 6.4  | 1545.4              | 54.4          | 29.6  | 117.6 |
| $10^{-10}$                            | 647.3               | 1990.1           | 102.2         | 16.5  | 7.3  | 1864.6              | 65.0          | 38.9  | 152.3 |
| $10^{-11}$                            | 844.9               | 2353.1           | 123.2         | 21.1  | 10.3 | 2200.2              | 76.3          | 49.2  | 187.5 |
| $10^{-12}$                            | 1062.2              | 2728.0           | 144.4         | 25.4  | 16.8 | 2537.9              | 87.7          | 58.9  | 221.5 |
| 3-21SP (554 basis functions)          |                     |                  |               |       |      |                     |               |       |       |
| $10^{-6}$                             | 492.8               | 1151.1           | 180.1         | 14.4  | 6.1  | 1052.9              | 147.2         | 35.4  | 134.5 |
| $10^{-7}$                             | 844.3               | 1557.8           | 229.2         | 23.8  | 6.8  | 1403.7              | 173.9         | 58.9  | 222.4 |
| $10^{-8}$                             | 1314.4              | 2038.4           | 292.7         | 35.5  | 11.3 | 1806.0              | 208.7         | 88.5  | 330.9 |
| $10^{-9}$                             | 1915.4              | 2575.5           | 368.3         | 50.1  | 18.4 | 2241.2              | 250.0         | 124.2 | 462.0 |
| $10^{-10}$                            | 2654.9              | 3160.7           | 456.2         | 68.1  | 26.7 | 2712.6              | 297.6         | 165.5 | 612.0 |
| $10^{-11}$                            | 3526.9              | 3777.3           | 553.7         | 89.0  | 42.3 | 3212.3              | 351.2         | 211.7 | 778.1 |
| $10^{-12}$                            | 4521.3              | 4424.0           | 657.2         | 112.4 | 62.8 | 3714.5              | 407.5         | 261.1 | 960.7 |

**Table 3.** CPU user, system, and waiting time (in s) in the Hartree–Fock calculations of fullerene  $C_{60}$  molecule with STO-3G and 3-21SP basis sets on the PC

| Integral packing and cutoff precision | Integral packing |               |      |      | No integral packing |               |       |       |
|---------------------------------------|------------------|---------------|------|------|---------------------|---------------|-------|-------|
|                                       | Int              | SCF Iteration |      |      | Int                 | SCF Iteration |       |       |
|                                       | User + Sys       | User          | Sys  | Wait | User + Sys          | User          | Sys   | Wait  |
| STO-3G (300 basis functions)          |                  |               |      |      |                     |               |       |       |
| $10^{-6}$                             | 554.6            | 30.2          | 2.3  | 0.6  | 541.8               | 22.0          | 11.2  | 17.0  |
| $10^{-7}$                             | 747.5            | 44.8          | 3.8  | 0.9  | 730.0               | 30.2          | 17.0  | 29.4  |
| $10^{-8}$                             | 958.2            | 63.4          | 4.9  | 0.3  | 925.0               | 41.6          | 24.8  | 44.7  |
| $10^{-9}$                             | 1190.5           | 85.1          | 9.1  | 0.5  | 1144.9              | 58.0          | 35.5  | 58.7  |
| $10^{-10}$                            | 1443.2           | 109.5         | 12.6 | 0.7  | 1378.3              | 71.2          | 45.2  | 84.5  |
| $10^{-11}$                            | 1717.8           | 134.7         | 16.3 | 0.8  | 1627.8              | 86.9          | 56.5  | 106.7 |
| $10^{-12}$                            | 2001.9           | 158.3         | 20.3 | 0.8  | 1898.1              | 101.7         | 67.1  | 129.5 |
| 3-21SP (540 basis functions)          |                  |               |      |      |                     |               |       |       |
| $10^{-6}$                             | 657.0            | 99.2          | 8.9  | 1.1  | 616.6               | 77.6          | 35.3  | 71.0  |
| $10^{-7}$                             | 932.4            | 143.8         | 14.4 | 1.7  | 847.3               | 106.1         | 58.1  | 119.2 |
| $10^{-8}$                             | 1220.7           | 197.3         | 21.7 | 1.9  | 1093.5              | 141.5         | 85.8  | 178.3 |
| $10^{-9}$                             | 1582.2           | 266.3         | 31.9 | 2.4  | 1387.9              | 191.7         | 123.4 | 258.7 |
| $10^{-10}$                            | 1952.9           | 341.1         | 44.0 | 3.1  | 1710.4              | 259.6         | 167.5 | 357.5 |
| $10^{-11}$                            | 2369.0           | 424.4         | 57.8 | 3.1  | 2039.1              | 287.4         | 201.6 | 506.9 |
| $10^{-12}$                            | 2782.2           | 510.6         | 73.9 | 3.9  | 2456.9              | 318.3         | 242.9 | 654.9 |

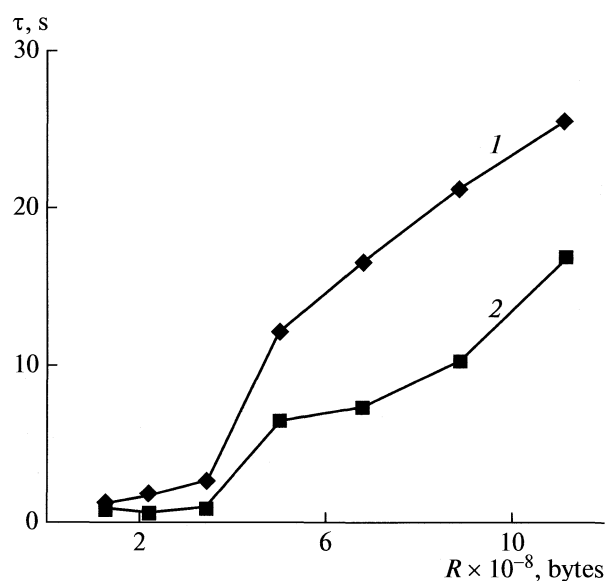
**Table 4.** CPU user, system, and waiting time (in s) in the Hartree–Fock calculations of alanine decapeptide  $C_{30}O_{10}N_{10}H_{52}$  molecule with STO-3G and 3-21SP basis sets on the PC

| Integral packing and cutoff precision | Integral packing |               |      |      | No integral packing |               |       |       |
|---------------------------------------|------------------|---------------|------|------|---------------------|---------------|-------|-------|
|                                       | Int              | SCF Iteration |      |      | Int                 | SCF Iteration |       |       |
|                                       | User + Sys       | User          | Sys  | Wait | User + Sys          | User          | Sys   | Wait  |
| STO-3G (302 basis functions)          |                  |               |      |      |                     |               |       |       |
| $10^{-6}$                             | 429.5            | 16.3          | 1.1  | 0.2  | 420.6               | 12.7          | 4.3   | 0.6   |
| $10^{-7}$                             | 582.9            | 24.1          | 1.9  | 0.4  | 567.4               | 17.9          | 8.9   | 15.2  |
| $10^{-8}$                             | 753.9            | 33.5          | 3.2  | 0.8  | 734.1               | 24.2          | 13.3  | 13.3  |
| $10^{-9}$                             | 945.4            | 44.8          | 4.2  | 0.8  | 919.2               | 31.4          | 18.4  | 32.3  |
| $10^{-10}$                            | 1148.6           | 56.7          | 5.1  | 0.2  | 1117.2              | 41.5          | 24.7  | 40.1  |
| $10^{-11}$                            | 1368.0           | 70.0          | 8.8  | 0.6  | 1325.3              | 47.1          | 29.7  | 54.7  |
| $10^{-12}$                            | 1590.3           | 82.5          | 10.9 | 0.6  | 1532.5              | 55.9          | 35.6  | 65.4  |
| 3-21SP (554 basis functions)          |                  |               |      |      |                     |               |       |       |
| $10^{-6}$                             | 562.7            | 74.3          | 4.6  | 1.0  | 538.1               | 63.1          | 21.9  | 39.2  |
| $10^{-7}$                             | 770.3            | 100.9         | 9.2  | 1.0  | 729.7               | 80.9          | 35.6  | 67.0  |
| $10^{-8}$                             | 1024.4           | 135.1         | 13.8 | 1.4  | 954.4               | 104.1         | 53.7  | 101.7 |
| $10^{-9}$                             | 1296.4           | 172.7         | 20.0 | 1.4  | 1204.6              | 131.0         | 74.6  | 144.8 |
| $10^{-10}$                            | 1611.8           | 221.7         | 27.1 | 1.8  | 1476.8              | 162.5         | 97.7  | 200.9 |
| $10^{-11}$                            | 1935.7           | 271.5         | 36.4 | 1.8  | 1735.2              | 197.0         | 125.8 | 267.6 |
| $10^{-12}$                            | 2279.2           | 328.7         | 46.1 | 2.7  | 2057.0              | 235.4         | 152.8 | 355.8 |

controller arisen at some length of the transferred file. Such conflict considerably enlarges time of the data transfer because the data can be transferred only at the system bus speed in this case, which is significantly slower compared to the cache-cache speed.

In detail this case has been studied by measure the data transfer rate in two sets of the Hartree–Fock calculations of alanine polymers with STO-3G basis. The integral file size was varied in these calculations by changing the integral cutoff threshold and by varying a number of polymer blocks from 10 to 100. The calculations have been performed on Alpha Server DS 25 with 1GHz Alpha CPU and PC with Intel PIII 800 MHz CPU. The ULTRA 160 RAID of the first computer has 128 MB cache and 11 UDMA 100 HDs with 8 MB cache, while the RAID of the PC has ATA 100 interface without cache and four UDMA 100 HDs with 2MB cache. The data transfer rates were calculated as ratios of integral file sizes to elapsed times that are needed to transfer the data. The obtained results, presented on Figs. 3 and 4, display two regimes of data transfer. For the large file sizes the data are transferred with the rates close to theoretical system bus speeds equal to 76 and 100 MB/s for the first and the second computer. For the small file sizes the data transfer rates are equal to 300 MB/s for the first and 200 MB/s for the second computer. The higher transfer rate obtained on the first computer can be attributed to the advanced RAID of this computer. An appearance of cache conflict is not well predicted event because it de-

pends on many factors. Therefore, the variations of data transfer rates for the small file sizes are larger than for the sustained rates observed for the long files.



**Fig. 1.** CPU system (1) and waiting (2) time of SCF iteration obtained in the Hartree–Fock calculations with a data compression of the alanine decapeptide  $C_{30}O_{10}N_{10}H_{52}$  molecule in STO-3G basis on the IBM RS6000/397 in dependence on the integral file size ( $R$ ).

**Table 5.** The total energies ( $E$ , Hartree), disk space ( $D$ , GB), and CPU user and system time (in s) obtained in the Hartree–Fock calculations on the PC and the Alpha Server DS 25 with Alpha 1GHz CPU

| Molecule                                 | Basis   | Atoms | BF   | $-E$         | $D$   | CPU            | Time  |        |
|--|---------|-------|------|--------------|-------|----------------|-------|--------|
|  |         |       |      |              |       |                | User  | System |
| Indinavir                                | cc-pVTZ | 92    | 2280 | 1963.007951  | 519.6 | Alpha, 1 GHz   | 25919 | 2544   |
| (Gly) <sub>70</sub>                      | 6-31G   | 493   | 2953 | 14546.347058 | 17.6  | P III, 600 MGz | 1094  | 160    |
| (H <sub>2</sub> O) <sub>300</sub>        | 6-31G   | 900   | 3900 | 22798.006833 | 57.5  | P III, 600 MGz | 6053  | 655    |
| DNA PDB-123D                             | 3-21SP  | 405   | 3717 | 26270.992234 | 30.8  | P III, 600 MGz | 1485  | 229    |
| DNA PDB-330D                             | 3-21SP  | 485   | 4453 | 31645.639052 | 45.4  | P III, 600 MGz | 2936  | 471    |
| Ac-(Ala) <sub>100</sub> -NH <sub>2</sub> | 6-31G   | 1009  | 5546 | 24782.923612 | 477.9 | Alpha, 1 GHz   | 25504 | 2242   |
| RNA PDB-433D                             | 6-31G   | 664   | 6080 | 44595.959206 | 363.5 | Alpha, 1 GHz   | 16851 | 1474   |

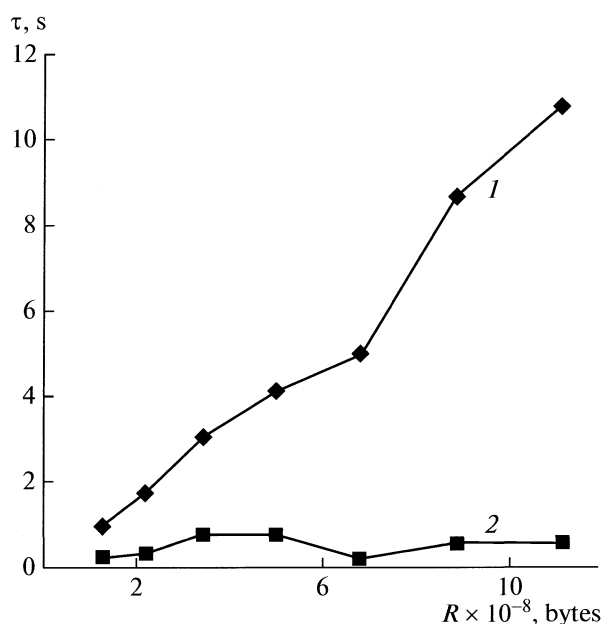
Overall the data compression enlarges the CPU user times of integral calculations and of SCF iterations. The Fock matrix calculation times enlarge almost in twice on the RS6000 and increase on 35–40% on the PC. This difference arises due to different relative performances of the integer and the real number operations on IBM and Intel PIII CPUs. At the same time the compression drastically reduces the CPU system time of SCF iteration. The nine times reduction was obtained in calculations on the RS6000 without cache conflict data transfer and more than in two times in other cases. On the PC the reduction of more than three times was obtained. The total CPU times of SCF iteration increase only on 15% in calculations on the

RS6000 and even become smaller on the PC due to large reduction of the CPU system times. Much large reductions have been obtained for the CPU waiting time. The obtained factor varied from 10 to 30 and from 45 to 100 in calculations on the RS6000 with and without cache conflict correspondingly. For the PC the factors from 70 to 150 have been obtained.

Thus, the data compression improves conventional SCF algorithm not only due to reduction of integral file size but mainly due to changing the data transfer regime. This gives significantly large reduction of CPU system and waiting time than from the data compression. It was observed as a super-linear reduction of the CPU system and waiting time in Fock matrix calculations [45].

The extended capabilities of the conventional SCF algorithm with data compression has been demonstrated in large-scale Hartree–Fock calculations of indinavir [49], poly-glycine (Gly)<sub>70</sub> [50], water cluster (H<sub>2</sub>O)<sub>300</sub> [50], two DNA structures: 123D and 330D [51], Ac-(Ala)<sub>100</sub>-NH<sub>2</sub> molecule [52], and RNA structure: 433D [51] with cc-pVTZ [53], 6-31G [54, 55], and 3-21SP [47, 56] bases. The integral cutoff threshold was equal to  $10^{-9}$  in calculations of indinavir and Ac-(Ala)<sub>100</sub>-NH<sub>2</sub> molecules and  $10^{-8}$  in all others. The other details of these calculations are given in Table 5.

The calculation of RNA 433D structure with 6080 basis functions performed in the present study is the largest Hartree–Fock calculations with inclusion of all non-zero two-electron integrals. The calculations with larger number of basis functions are known. However, such calculations usually use additional approximations. For example, the DFT calculations of Insulin molecule with 6456 contracted basis functions have been performed by employing a modified RI (MARI- $J$ ) approximation [57]. The calculation with MARI- $J$  approximation takes 2310 s while with the full RI- $J$  requires 8868 s per iteration on HP785 workstation with PA RISC (750MHz) CPU. These times cannot be directly compared with 16851 s of the Fock



**Fig. 2.** CPU system (1) and waiting (2) time of SCF iteration obtained in the Hartree–Fock calculations with a data compression of the C<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>10</sub>H<sub>52</sub> alanine decapeptide molecule in STO-3G basis on the PC in dependence on the integral file size ( $R$ ).

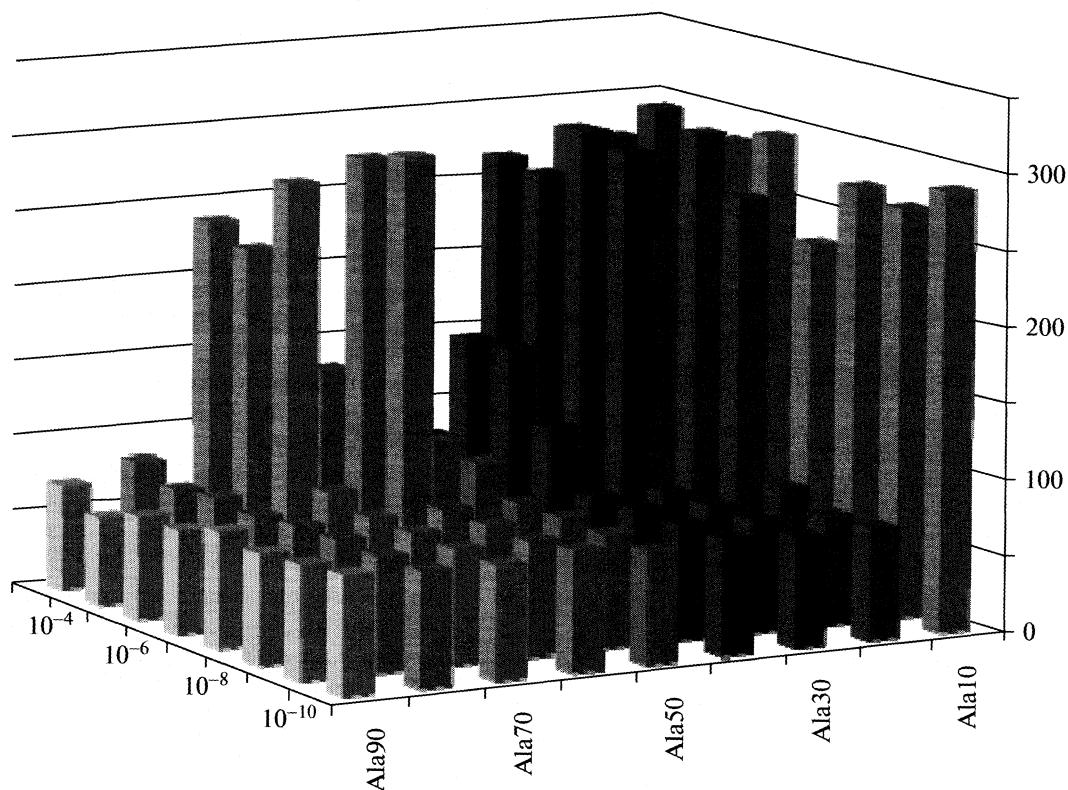


Fig. 3. The data transfer rates (MB/s) obtained in the Hartree-Fock calculations of alanine polymers in STO-3G basis on Alpha Server DS 25.

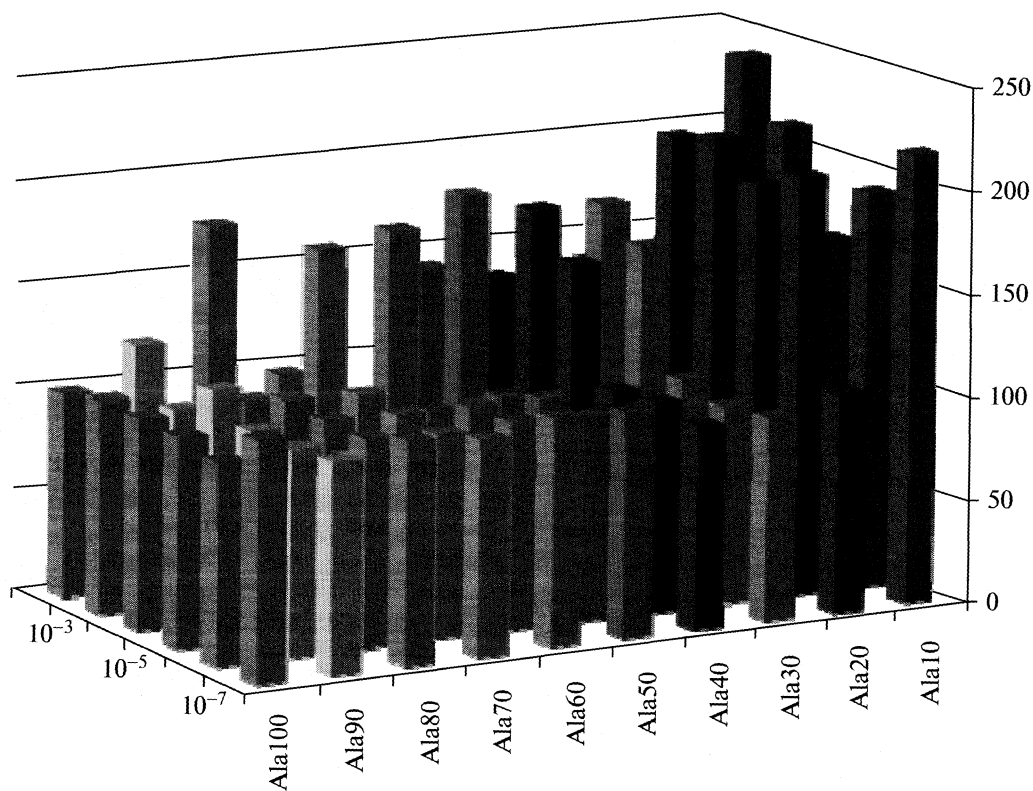


Fig. 4. The data transfer rates (MB/s) obtained in the Hartree-Fock calculations of alanine polymers in STO-3G basis on the PC.

matrix construction in the present calculations of RNA 433D. However, a qualitative comparison is possible if take into account that the complexity of Coulomb matrix calculation in density functional theory method is only one third of the Fock matrix and MARI-*J* approximation reduces computational expenses in two orders of magnitude by excluding four-center two-electron integrals. Then, supposing that both CPUs have similar performance, it can be seen that the conventional SCF algorithm with data compression is very efficient and an implementation of the RI approximation in conventional SCF algorithm with data compression could further significantly improve its performance.

The calculations of DNA 123D can be qualitatively compared with the linear scaling Hartree–Fock calculations of P53 monomer with 3836 basis functions [33, 34], where the Fock matrix was created in 2376 s for integral precision equal to  $10^{-8}$  on the RS6000/590 [34]. In the present calculations the Fock matrix in basis of 3717 functions was build in 1714 s on the PC. A comparison of these times, supposing that computational complexities of these calculations defines mainly by the number of atoms and the used basis sets, shows that performance of the conventional SCF method with data compression is similar to that of the linear scaling method.

## CONCLUSIONS

The present study shows a high efficiency of the conventional SCF algorithm of the Hartree–Fock method with data compression in calculations of large molecules. The improvement is reached not only due to a reduction of the integral file size, but mainly because data compression reduces or removes a cache conflict in data transfer from HD to the main computer memory.

High efficiency of the conventional SCF method with data compression permits to note that an efficient realization of the Hartree–Fock type methods on different types of computers depends on a correspondence between the type of employed SCF algorithm and the architecture of a used computer. The DSCF algorithm is in better correspondence with those computers in which CPU power outperforms the I/O capabilities, while the conventional and semi-direct types of SCF algorithms with data compression are more suitable for other computers.

## REFERENCES

1. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., **24**, 89, (1928).
2. V. Fock, Z. Phys., **61**, 126, (1930).
3. A. Veillard, in: *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics*, Vol. 15, p. 201, Ed. by G. H. F. Dierksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard, (D. Reidel, Dordrecht, 1975).
4. B. L. Duke, Chem. Phys. Lett., **28**, 437 (1974).
5. J. Almlöf, K. Fægri, Jr., K. Korsell, J. Comput. Chem., **3**, 385 (1982).
6. D. Cremer, J. Gauss, J. Comput. Chem., **7**, 274 (1986).
7. M. Häser, R. Ahlrichs, J. Comput. Chem., **10**, 104 (1989).
8. U. Vedig, A. Burkhardt, H. G. v. Schnering, Z. Phys. D, **13**, 377 (1989).
9. J. Almlöf, K. Fægri, Jr., in: *Self-Consistent-Field - Theory and Applications*, Edited by R. Carbo and M. Klobukowski, (Elsevier, 1990), p. 195.
10. T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, Chem. Phys., **150**, 163 (1991).
11. J. Almlöf, in: *Modern Electronic Structure Theory*, Part I, Edited by D. R. Yarkony, (World Scientific, Singapore, 1995), p. 110.
12. L. Greengard, V. Rokhlin, J. Comput. Phys., **73**, 325 (1987).
13. L. Greengard, *The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems* (MIT Press: Cambridge, MA, 1988).
14. J. Ambrosiano, L. Greengard, V. Rokhlin, Comput. Phys. Commun., **48**, 117 (1988).
15. T. Hrycak, V. Rokhlin, SIAM J. Sci. Comput., **19**, 1804 (1998).
16. J. Shimada, H. Kaneko, T. Takada, J. Comput. Chem., **15**, 28 (1994).
17. C. A. White, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys., **101**, 6593 (1994).
18. K. N. Kudin, G. E. Scuseria, Chem. Phys. Lett., **289**, 611 (1998).
19. H. J. Petersen, D. Soelvason, J. W. Perram, E. R. Smith, J. Chem. Phys., **101**, 8870 (1994).
20. C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett., **230**, 8 (1994).
21. R. Kutteh, E. Apra, J. Nichols, Chem. Phys. Lett., **238**, 173 (1995).
22. M. Challacombe, E. Schwegler, J. Almlöf, in: *Computational Chemistry: Review of Current Trends*, Ed. by J. Lecszynski, (World Scientific, 1996), p. 53.
23. C. A. White, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys., **104**, 2620 (1996).
24. C. A. White, B. G. Johnson, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett., **253**, 268 (1996).
25. J. M. Perez-Jorda, W. Yang, J. Chem. Phys., **104**, 8003 (1996).
26. A. W. Appel, SIAM J. Sci. Stat. Comput., **6**, 85 (1985).
27. J. Barnes, P. Hut, Nature, **324**, 446 (1986).
28. M. Challacombe, E. Schwegler, J. Almlöf, J. Chem. Phys., **104**, 4685 (1996).
29. M. C. Strain, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, Science, **271**, 51 (1996).
30. E. Schwegler, M. Challacombe, J. Chem. Phys., **105**, 2726 (1996).
31. T.-S. Lee, D. M. York, W. Yang, J. Chem. Phys., **105**, 2744 (1996).
32. J. C. Burant, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, J. Chem. Phys., **105**, 8969 (1996).
33. E. Schwegler, M. Challacombe, J. Chem. Phys., **106**, 5526 (1997).

34. E. Schwegler, M. Challacombe, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9708 (1997).
35. C. Ochsenfeld, C. A. White, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1663 (1998).
36. E. Schwegler, M. Challacombe, *Theor. Chem. Acc.*, **104**, 344 (2000).
37. H. A. Früchtl, R. A. Kendall, R. J. Harrison, K. G. Dyall, *Int. J. Quantum. Chem.*, **64**, 63 (1997).
38. F. R. Manby, P. J. Knowles, A. W. Lloyd, *J. Chem. Phys.*, **115**, 9144 (2001).
39. A. V. Mitin, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, **592**, 115 (2002).
40. A. V. Mitin, J. Baker, K. Wolinski, P. Pulay, *J. Comput. Chem.*, **24**, 154 (2003).
41. A. D. McLean, *Proceedings of the 1978 IBM Symposium on Mathematics and Computation*, Vol. 1, (San Jose, Ca. March 1978), pp. 133–142; IBM Research Report RJ2215, 1978.
42. G. J. B. Hurst, M. Dupuis, *J. Comput. Chem.*, **9**, 148 (1988).
43. M. P. Fülischer, P.-O. Widmark, *J. Comput. Chem.*, **14**, 8 (1993).
44. O. G. Stradella, G. Gorongiu, E. Clementi, *J. Comput. Chem.*, **14**, 673 (1993).
45. R. Lindh, J. W. Krogh, M. Schütz, K. Hirao, *Theor. Chem. Acc.*, **110**, 156 (2003).
46. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).
47. A. V. Mitin, G. Hirsch, R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 151 (1996).
48. A. V. Mitin, *J. Comput. Chem.*, **19**, 1877 (1998).
49. H.-J. Werner, F. Manby, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **118**, 8149 (2002).
50. J. M. Millam, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **106**, 5569 (1997).
51. H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, P. E. Bourne, *Nucleic Acids Research*, **28**, 235 (2000).
52. B. Paizs, J. Baker, S. Suhai, P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **113**, 6566 (2000).
53. T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
54. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2257 (1972).
55. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S.; Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3654 (1982).
56. A. V. Mitin, G. Hirsch, R. J. Buenker, *J. Comput. Chem.*, **18**, 1200 (1997).
57. M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **118**, 9136 (2003).

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183:621.315.592.4

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ –  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$

© 2010 г. И. А. Кировская, Л. В. Новгородцева, С. О. Подгородный

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 11.01.2009 г.

Синтезированы твердые растворы замещения с кубической решеткой сфалерита на основе бинарных полупроводниковых соединений GaSb, ZnTe в областях взаимной растворимости. Их идентификация проведена на основе рентгенографических и электрофизических исследований.

Интерес к твердым растворам – многокомпонентным полупроводниковым системам диктуется уникальными свойствами исходных бинарных соединений (прежде всего, электрофизическими, фото- и пьезоэлектрическими, оптическими), уже нашедших применение в современной технике, полупроводниковом газовом анализе, катализе. Переход к таким системам таит в себе возможности открытия неожиданных свойств и соответственно практическую перспективность. Для более эффективного их использования необходимы систематические исследования, включающие как получение и идентификацию, так и изучение физико-химических свойств реальной поверхности, играющей существенную роль во многих областях применения полупроводников [1].

В данной работе анализируются результаты синтеза и идентификации твердых растворов  $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ , а также исследования кислотно-основных свойств поверхности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые объекты представляют собой порошки и пленки GaSb, ZnTe и их твердых растворов, содержащие до 10 мол. % ZnTe в GaSb и до 15 мол. % GaSb в ZnTe. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при 1337 К [2]. О завершении процесса диффузии судили по результатам рентгенографического анализа. Пленки твердых растворов и бинарных соединений получали дискретным термическим напылением в динамическом вакууме ( $T_{\text{конд}} = 298 \text{ К}$ ,  $p = 1.33 \times 10^{-3} \text{ Па}$ ) на различные подложки (стекло, электродные площадки пьезокварцевых резонаторов) с последующим отжигом в парах сырьевого материала. Режим отжига задавался, исходя из физико-химических свойств последнего и подложки [1].

Толщину пленок определяли интерферометрически, по изменению частоты пьезокварцевого резонатора [3] и, учитывая условия напыления, по формуле:

$$D = m \sin \theta / (4\pi l^2 \rho),$$

где  $m$  – навеска,  $\rho$  – плотность образца,  $l$  – расстояние от испарителя до подложки,  $\theta$  – угол испарения. Средняя толщина пленок составляла 0.25–1.00 мкм.

О структуре пленок судили по результатам рентгенографического анализа, которые использовали и для аттестации полученных твердых растворов, наряду с результатами исследований электропроводности.

Рентгенографический анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ,  $T = 295 \text{ К}$ ). По полученным данным с использованием соответствующих формул [4] рассчитывали значения постоянной решетки  $a$ , межплоскостного расстояния  $d_{hkl}$  и рентгеновской плотности  $\rho_r$  компонентов системы. Погрешности расчетов оценивали методом наименьших квадратов.

Электропроводность определяли четырехзондовым методом Ван-дер-Пау [5], нанося пленочные образцы на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [1]. Так как измерения проводили на тонкопленочных образцах, влияние поверхностных уровней на их физические свойства было преобладающим.

Кислотно-основные свойства поверхности изучали методами ИК-спектроскопии (на спектрофотометре Specord IR-75, в области волновых чисел 400–4000  $\text{см}^{-1}$ , с использованием вакуумной газовой кюветы), гидролитической адсорбции (определение рН изоэлектрического состояния), механохимии, неводного кондуктометрического титрования [6].



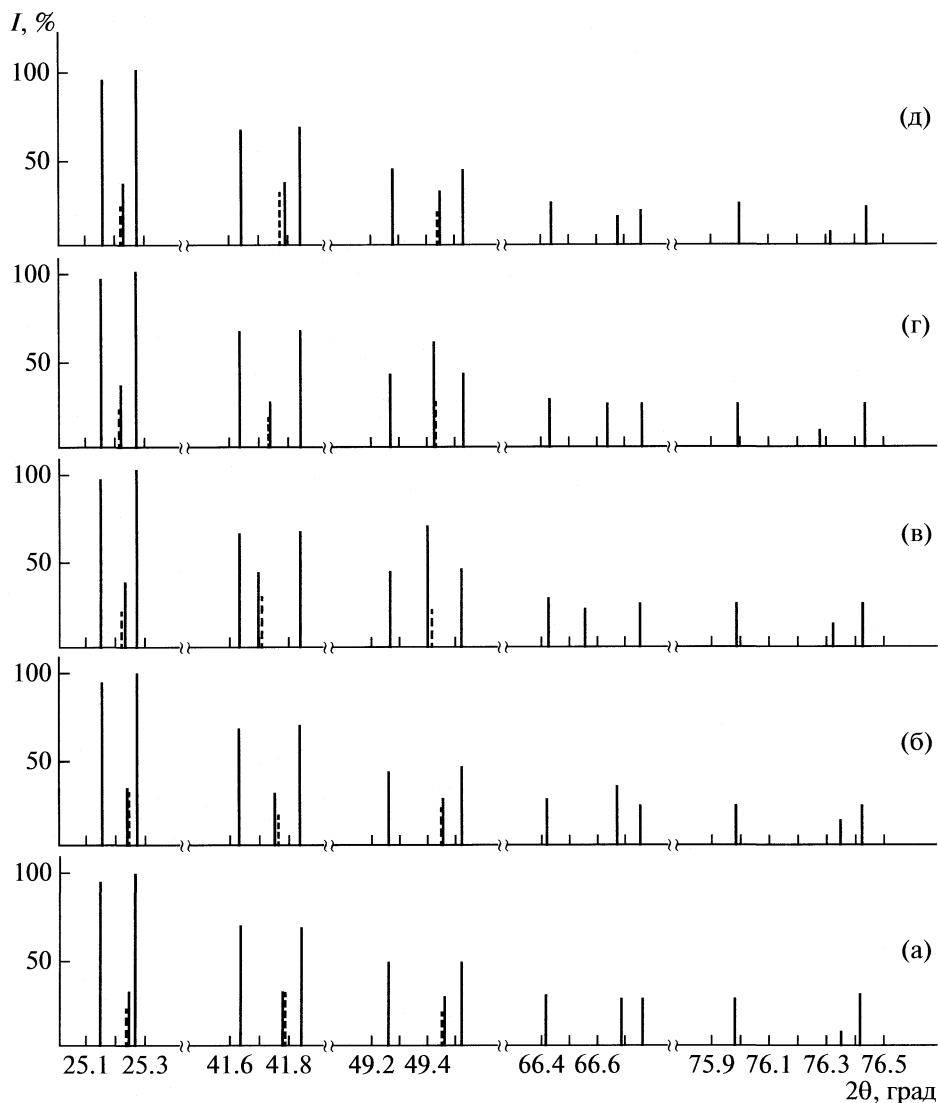


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы твердых растворов системы GaSb–ZnTe при  $x_{\text{ZnTe}} = 0.05$  (а), 0.10 (б), 0.85 (в), 0.90 (г), 0.95 мол. доли (д).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Образование твердых растворов замещения в системе GaSb–ZnTe*

Основные результаты рентгенографических исследований приведены на рис. 1, 2. Они позволяют говорить об образовании в системе GaSb–ZnTe заданных составов твердых растворов замещения: линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе; зависимости значений параметра решетки ( $a$ ), межплоскостного расстояния ( $d_{hkl}$ ), рентгеновской плотности ( $\rho_r$ ) от состава твердых растворов, полученных в областях взаимной растворимости GaSb и ZnTe, близки к линейным.

Обращает также на себя внимание отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, а также размытости основных линий, что свидетельствует о полном завершении синтеза твердых растворов.

Согласно данным рис. 3, по мере добавления ZnTe к GaSb электропроводность уменьшается от  $4.5 \times 10^{-2}$  до  $1.5 \times 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Такое поведение электропроводности логично связать с механизмом образования твердых растворов [2]. Поскольку в данном случае образование и гомогенизация твердых растворов осуществлялись за счет медленной диффузии компонентов, можно полагать, что система обогащалась ионами  $\text{Zn}^{2+}$ , как более подвижными, по сравнению с  $\text{Te}^{2-}$  ( $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.566 \text{ \AA}$ ,

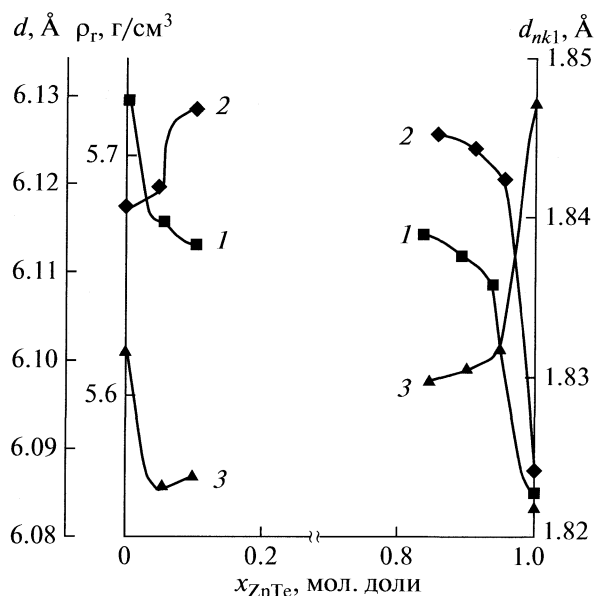


Рис. 2. Зависимости периода решетки (1), межплоскостного расстояния (2) и рентгеновской плотности (3) от состава системы GaSb–ZnTe.

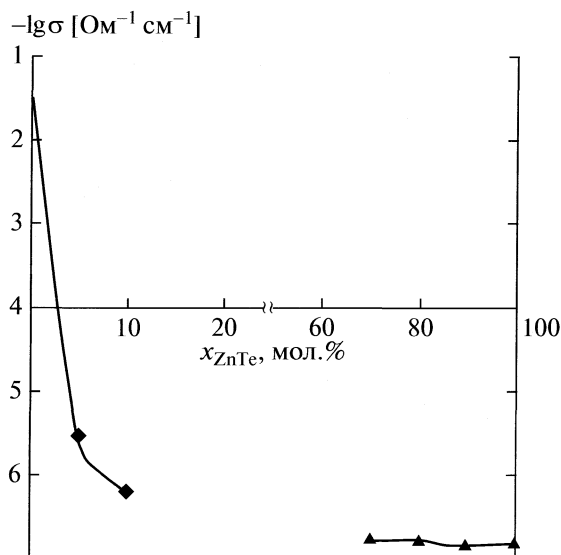


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от состава системы GaSb–ZnTe.

$r_{\text{Te}^{2-}} = 6.68 \text{ \AA}$ ). Следствием этого явилось постепенное уменьшение концентрации свободных носителей в исходном соединении (GaSb). В области растворимости теллурида цинка имеет место попарное замещение и взаимная компенсация примесей. Поэтому электропроводность остается практически постоянной, соответствующей концентрации носителей тока в ZnTe. В свою очередь, это подтверждает образование твердых растворов и в пленочных образцах.

#### Кислотно-основные свойства компонентов системы GaSb–ZnTe

Определение водородного показателя изоэлектрического состояния ( $\text{pH}_{\text{изо}}$ ). Известно, что водородный показатель изоэлектрического состояния характеризует среднюю силу кислотных центров

Таблица 1. Значения  $\text{pH}$  изоэлектрического состояния поверхности компонентов системы GaSb–ZnTe при экспонировании на воздухе (I) и в атмосфере CO (II)

| $x_{\text{ZnTe}}$ , мол. доли | I   | II  |
|-------------------------------|-----|-----|
| 0                             | 6.4 | 6.8 |
| 0.05                          | 6.2 | 6.7 |
| 0.10                          | 6.3 | 6.7 |
| 0.90                          | 6.8 | 6.9 |
| 0.95                          | 7.0 | 7.3 |
| 1.00                          | 7.7 | 8.1 |

поверхности твердого тела. Его определение состоит в исследовании гидролитической адсорбции с участием адсорбента-амфолита (амфотерного соединения) и нахождении значения  $\text{pH}$  среды, в которой адсорбент-амфолит отщепляет равные (очень малые) количества  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

В рассматриваемом случае в роли амфолитов выступают полупроводниковые компоненты системы GaSb–ZnTe с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. Основные результаты определения  $\text{pH}$  изоэлектрического состояния их поверхности представлены в табл. 1 и на рис. 4.

Значения  $\text{pH}_{\text{изо}}$  исследуемых образцов, экспонированных на воздухе, увеличиваются с ростом мольной доли ZnTe(x), при этом происходит переход от слабокислых ( $\text{pH}_{\text{изо GaSb}}$  6.4) через амфотерные к слабоосновным ( $\text{pH}_{\text{изо ZnTe}}$  7.7). Причем, слабощелочным и нейтральным характером поверхности обладают твердые растворы на основе ZnTe, а слабокислым – на основе GaSb. Результаты подтвердили выявленные ранее закономерности в изменении кислотно-основных свойств поверхности изученных полупроводниковых соединений-аналогов [7].

Найденное нами значение  $\text{pH}$  изоэлектрического состояния исходной поверхности ZnTe (7.7) несколько отличается от значения  $\text{pH}_{\text{изо}}$  по данным [7] (7.0), что можно объяснить различием в степени дисперсности использованных образцов. Так, согласно [8], водородный показатель крупнодисперсных порошков  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{VI}}$  находится в более щелочной области, нежели водородный показатель мелкодисперсных порошков. Это подтвер-

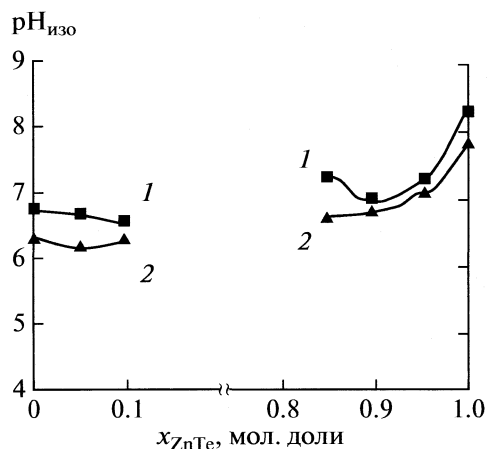


Рис. 4. Концентрационные зависимости рН изоэлектрического состояния поверхности компонентов системы GaSb–ZnTe, экспонированных на воздухе (1) и в атмосфере CO (2).

ждают и механохимические исследования: при измельчении крупнодисперсных порошков GaSb,  $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ , ZnTe наблюдается подкисление среды. Что касается характера зависимости  $\text{pH}_{\text{изо}}$  от состава системы GaSb–ZnTe, то она нелинейна, однако, демонстрирует плавное нарастание с увеличением содержания ZnTe, являющееся одним из доказательств образования в изучаемой системе твердых растворов замещения.

После экспонирования компонентов системы GaSb–ZnTe в атмосфере CO характер зависимости  $\text{pH}_{\text{изо}}$  от состава не изменяется (остается плавным, нелинейным), а значения  $\text{pH}_{\text{изо}}$  смещаются в щелочную область. Такое поведение водородного показателя логично связать с электронной структурой и двойственной функцией молекул CO [9]. Обладая избыточной электронной плотностью за счет неподеленных электронных пар атомов углерода и кислорода, а также за счет образования двойной связи между ними, CO может представлять собой льюисовское основание (донор электронных пар), вступающее в реакцию по донорно-акцепторному механизму. В то же время поверхность компонентов системы GaSb–ZnTe содержит координационно-ненасыщенные атомы (в частности, Ga, Zn), которые, испытывая недостаток электронов, проявляют свойства льюисовских кислот (акцепторов электронных пар). В результате взаимодействия неподеленных электронных пар CO и свободных орбиталей координационно-ненасыщенных атомов льюисовские кислотные центры на поверхности частично гасятся. Это, скорее всего, и приводит к смещению  $\text{pH}_{\text{изо}}$  в щелочную область.

*Механохимические исследования.* Дополнительные сведения о силе и природе кислотно-основных центров на поверхности исследуемых полупровод-

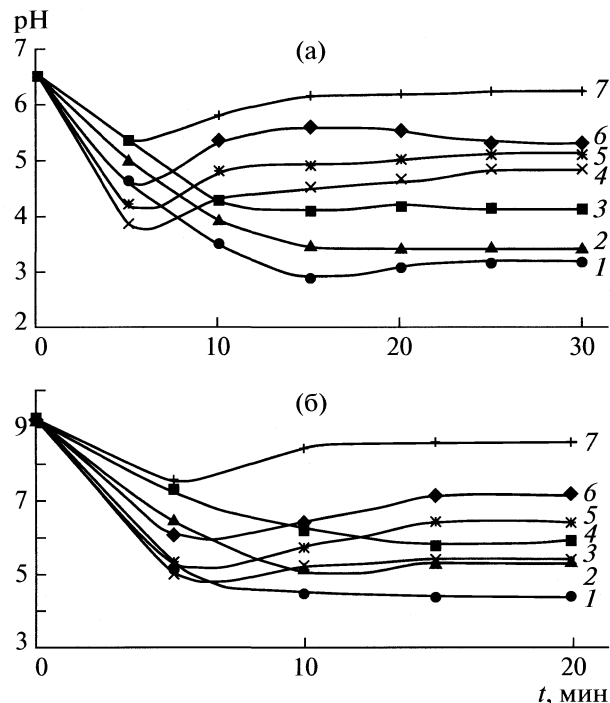
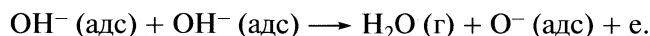
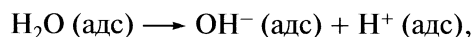


Рис. 5. Кинетические изотермы диспергирования крупнодисперсных порошков GaSb–ZnTe при  $x_{\text{ZnTe}} = 0$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.85 (4), 0.90 (5), 0.95 (6), 1.00 мол. доли (7) в воде (а) и ацетоне (б).

ников, а также о механизме кислотно-основных взаимодействий получены с использованием механохимического метода, позволяющего работать со свежесформированной поверхностью и проследить за ее поведением в различных средах [10]. При измельчении крупнодисперсных порошков GaSb, ZnTe и твердых растворов на их основе в воде наблюдается подкисление среды (рис. 5а). Подобное явление описано в работе [1]. В нашем случае, возможно, при диспергировании GaSb,  $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ , ZnTe образуются ионы  $\text{SbO}_4^{3-}$ ,  $\text{TeO}_4^{2-}$ .

Как показано в [1], обнаруженные в растворах ионы имеют поверхностное происхождение, являясь продуктами взаимодействия воды с поверхностными атомами полупроводника по следующему механизму. Химически адсорбированные молекулы воды десорбируются по схеме [7]:



Частицы  $\text{H}^+$  и  $\text{O}^-$  взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами Sb и Te, находящимися на вновь образованной поверхности, с образованием кислот  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  и  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ , которые в процессе механохимического воздействия переходят в раствор.

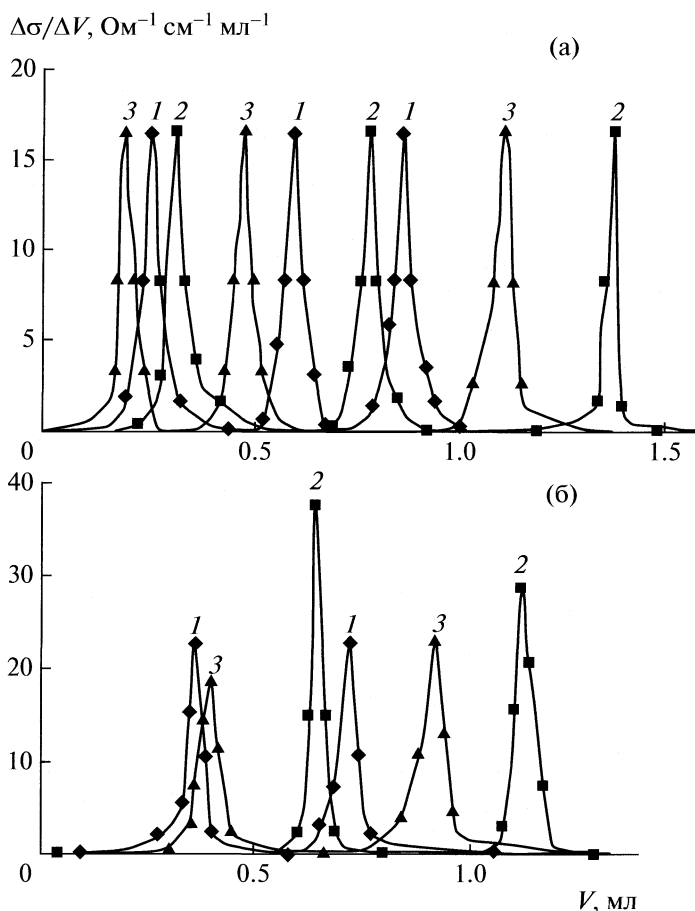
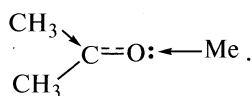


Рис. 6. Дифференциальные кривые кондуктометрического титрования компонентов системы GaSb–ZnTe, экспонированных на воздухе (а) и в атмосфере CO (б) при  $x_{\text{ZnTe}} = 0$  (1), 0.05 (2), 0.10 мол. доли (3).

В [1, 10] можно также найти объяснение уменьшения pH среды при диспергировании GaSb,  $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ , ZnTe в ацетоне (рис. 5б). На образующейся новой поверхности находятся атомы с выраженной координационной ненасыщенностью, с которыми ацетон вступает в донорно-акцепторную связь



Диссоциативно десорбирующаяся с поверхности при механохимическом воздействии вода, являющаяся более сильной кислотой, чем ацетон, подкисляет среду. Это подтверждают ИК-спектры систем среда – диспергируемый полупроводник, содержащие полосы поглощения 1690–1720 и 3680–3700  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие соответственно адсорбированному ацетону и десорбированной воде.

**Кондуктометрическое титрование.** Использование метода кондуктометрического титрования позволило подтвердить природу, определить кон-

центрацию кислотных центров на поверхности компонентов системы GaSb–ZnTe и оценить ее изменение под действием CO. Основные результаты кондуктометрического титрования представлены на рис. 6, 7 и в табл. 2.

Как видно из рис. 6, дифференциальные кривые кондуктометрического титрования исследуемых образцов, экспонированных на воздухе, содержат по три пика, свидетельствуя о существовании на поверхности различных типов кислотных центров. Логично предположить, что за первый пик ответственны льюисовские кислотные центры, а за второй и третий – брэнстедовские. Подтверждением являются результаты измерения pH изоэлектрического состояния поверхности (табл. 1): наблюдается смещение точки  $\text{pH}_{\text{изо}}$  в щелочную область с ростом  $x$ . В такой же последовательности уменьшается концентрация брэнстедовских кислотных центров, рассчитанная по второму и третьему пикам (табл. 2).

Зависимость общей концентрации кислотных центров (рассчитанной по первому, второму и третьему пикам) от состава системы GaSb–ZnTe имеет экстремальный характер с максимумом при

$x = 0.05$  (рис. 7), т.е. твердый раствор указанного состава обладает наибольшей ( $4.28 \times 10^{-3}$  г-экв/г) концентрацией кислотных центров.

Экспонирование образцов в атмосфере CO сопровождается исчезновением первого пика, смещением второго и третьего (соответственно исчезновением льюисовских кислотных центров) и снижением общей концентрации кислотных центров – наибольшим при  $x = 0.05$ , наименьшим при  $x = 1.00$ . Отмеченные явления можно объяснить, опираясь на предложенный ранее [9] механизм адсорбции оксида углерода на алмазоподобных полупроводниках. Согласно таковому, при контакте с поверхностью CO будет взаимодействовать предпочтительно с льюисовскими кислотными центрами и лишь частично с бренstedовскими.

Таким образом, по разработанным методикам получены (в форме порошков и пленок) твердые растворы замещения сфалеритной структуры  $(\text{GaSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$  ( $x = 0.05-0.15$  и  $0.90-0.95$ ). Они идентифицированы на основе рентгенографических и электрофизических исследований, результаты которых оказались в хорошем согласии с результатами исследований кислотно-основных свойств. Согласно таковому, исходная поверхность обладает преимущественно кислотными свойствами с переходом в слабоосновные для ZnTe в ряду  $\text{GaSb} \rightarrow (\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x} \rightarrow \text{ZnTe}$ . На ней присутствуют два типа кислотных центров: льюисовские (координационно-ненасыщенные атомы) и бренstedовские (адсорбированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и группы  $\text{OH}^-$ ).

При изменении состава системы GaSb–ZnTe значение pH изоэлектрического состояния плавно нарастает с увеличением содержания ZnTe, а

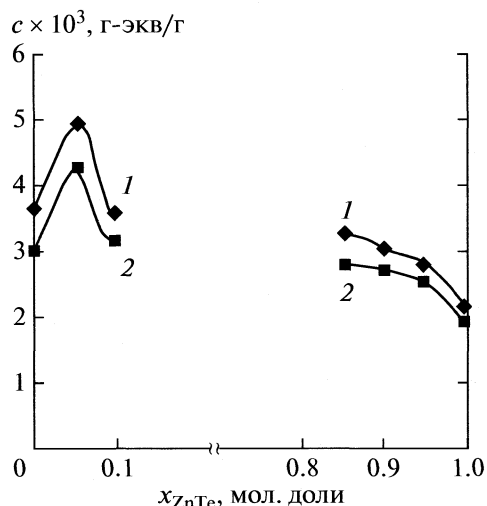


Рис. 7. Зависимости общей концентрации кислотных центров компонентов системы GaSb–ZnTe, экспонированных на воздухе (1) и в атмосфере CO (2), от состава.

общая концентрация кислотных центров изменяется экстремально с максимумом при 5 мол. % ZnTe. После экспонирования в атмосфере CO исчезают льюисовские и частично бренstedовские центры. Соответственно значения рН<sub>изо</sub> смещаются в щелочную область, снижается общая концентрация кислотных центров. При этом характер зависимостей кислотных характеристик от состава не изменяется. Описанное поведение оксида углерода согласуется с предложенным ранее механизмом его адсорбции на алмазоподобных полупроводниках.

Таблица 2. Значения концентрации кислотных центров компонентов системы GaSb–ZnTe в пиках 1, 2 и 3, рассчитанные по результатам кондуктометрического титрования при экспонировании на воздухе (I) и в атмосфере CO (II)

| x <sub>ZnTe</sub> ,<br>мол. доли | H × 10³, г-экв/г |    |       |      |       |      |
|----------------------------------|------------------|----|-------|------|-------|------|
|                                  | Пик 1            |    | Пик 2 |      | Пик 3 |      |
|                                  | I                | II | I     | II   | I     | II   |
| 0                                | 0.52             | –  | 0.92  | 0.86 | 2.20  | 2.16 |
| 0.05                             | 0.64             | –  | 1.56  | 1.54 | 2.72  | 2.68 |
| 0.10                             | 0.40             | –  | 0.96  | 0.96 | 2.22  | 2.21 |
| 0.85                             | 0.40             | –  | 0.84  | 0.82 | 2.04  | 2.02 |
| 0.90                             | 0.32             | –  | 0.88  | 0.77 | 1.92  | 1.87 |
| 0.95                             | 0.34             | –  | 0.84  | 0.82 | 1.72  | 1.73 |
| 1.00                             | 0.19             | –  | 0.54  | 0.48 | 1.44  | 1.44 |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кировская И.А.* Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
2. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.
3. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
4. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
5. *Павлов Л.П.* Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высш. школа, 1975. С. 109.
6. *Кировская И.А., Шубенкова Е.Г., Тимошенко О.Т., Филатова Т.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 732.
7. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.
8. *Кировская И.А., Буданова Е.М.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 667.
9. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
10. *Кировская И.А.* Кинетика химических реакций. Химическое равновесие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006. 207 с.

## THEORETICAL BINDING AFFINITIES AND SPECTROSCOPY OF COMPLEXES FORMED BY CYCLOBIS(PARAQUAT-*p*-ANTHRACENE) WITH SOME PHARMACEUTICAL MOLECULES

© 2010 Xin Ren<sup>a,b</sup>, Zhouyang Luo<sup>a</sup>, Jinpei Du<sup>a</sup>, and Shi Wu<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, China

<sup>b</sup>Department of Pharmacy, Zhejiang University, Hangzhou, China

E-mail: wushi@zju.edu.cn

Received April 15, 2009

**Abstract** – Theoretical investigation on the stabilities and spectroscopic properties of the complexes formed by cyclobis(paraquat-*p*-anthracene) with pharmaceutical molecules were performed using the semi-empirical PM3 and B3LYP/3-21G methods. Based on the B3LYP/3-21G optimized geometries, the energies of the complexes were calculated at B3LYP/6-31G(*d*) level. The binding energies of the complexes were computed after the correction of basis set superposition error (BSSE). The energy gaps of the complexes are decreased due to the formation of the hydrogen bonds. The stretching vibrations of the C–H bonds adjacent to the hydrogen bonds in the IR spectra of the complexes calculated with PM3 method are red-shifted compared with those of the host. The chemical shifts of  $\alpha$ -C and  $\beta$ -C atoms in the complexes calculated at B3LYP/3-21G level are shifted downfield due to the formation of the hydrogen bonds and the electron-withdrawing effect of the nitrogen atoms. The aromaticities of the complexes are improved because of the enlargement of the conjugation system and the overlap of electron cloud based on the nuclear independent chemical shifts (NICS) calculated at B3LYP/3-21G level.

### INTRODUCTION

Previous studies have already shown that cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) (CBPQT<sup>4+</sup>) can act as an important host to form functional systems, which are potentially useful to organic and analytical chemists. CBPQT<sup>4+</sup> has a promising future and can be helpful to construct supramolecular architectures. These architectures are often employed as molecular magnetic devices [1]. When CBPQT<sup>4+</sup> binds tetrathiafulvalene, a reversible and visible color change is accompanied. CBPQT<sup>4+</sup> can also be an electrochemically-controlled molecular switch [2]. The complex formed by CBPQT<sup>4+</sup> and rotaxane is an autonomous molecular shuttle powered by light [3]. CBPQT<sup>4+</sup> forms mechanically interlocked molecular compounds with catenanes [4]. The complexes formed by CBPQT<sup>4+</sup> with rotaxanes have important implications for molecular electronic devices [5]. A donor- and acceptor-based color complex set is established via the interaction between the bis-*N*-tetraethyleneglycol-substituted 3,3-difluorobenzidine derivative [6] and CBPQT<sup>4+</sup>. CBPQT<sup>4+</sup> is often used as a tetracationic template [7] in synthesizing different complexes. The complex structure of zeolite Y [8] within the supercage of CBPQT<sup>4+</sup> is possible to act as a medium to stabilize short-lived transients.

In view of the diverse applications of CBPQT<sup>4+</sup>, we focus on a tetracationic cyclophane cyclobis(paraquat-*p*-anthracene) (host), which is similar to CBPQT<sup>4+</sup>.

A recognition system of the host is developed to select ATP from other nucleosides [9]. Hitherto, little investigation has been performed on the interactions between the host and pharmaceutical molecules. Thus the electronic structures and stabilities of the complexes formed by the host and some pharmaceutical molecules are studied. The spectra and aromaticities of the complexes are also explored.

### METHODOLOGY

Cyclobis(paraquat-*p*-anthracene) is used as the host. Eight pharmaceutical molecules ibuprofen, ketoprofen, isoniazid, aspirin, bezafibrate, acetaminophen, eprobamate and furosemide are guest molecules. Complexes **1–8** are formed in the 1 : 1 proportion by the host with the above eight guest molecules, respectively. In the initial inputs of the complexes, the guest molecules are inserted into the cavity of the host along the main axis and the distances between the host and guest molecules are kept within 0.20–0.40 nm.

Full geometry optimization for the host and guests as well as complexes **1–8** without any symmetric restriction was performed using semiempirical PM3 method. Further optimization of these complexes was carried out utilizing Becke three parameters plus Lee, Yang and Parr's (B3LYP) method [10] with STO-3G and 3-21G basis sets in density function theory (DFT). Then the energies of the complexes were calculated at B3LYP/6-31G(*d*) level. The binding energies of the complexes were obtained after BSSE. These

The optimized parameters of the host and complexes **1–8** at the B3LYP/6-31G(*d*) level

| Compound | $-\Delta E$ , eV | $-E_{\text{HOMO}}$ , eV | $-E_{\text{LUMO}}$ , eV | $E_g$ , eV | $IP$ , eV | $EA$ , eV | $\eta$ , eV | $\chi$ , eV | $-NICS$ |
|----------|------------------|-------------------------|-------------------------|------------|-----------|-----------|-------------|-------------|---------|
| Host     |                  | 14.550                  | 12.909                  | 1.641      | 14.550    | 12.909    | 0.821       | 13.730      | 3.669   |
| <b>1</b> | 0.897            | 13.400                  | 12.355                  | 1.046      | 13.400    | 12.355    | 0.523       | 12.877      | 12.182  |
| <b>2</b> | 1.157            | 14.250                  | 12.777                  | 1.473      | 14.225    | 12.777    | 0.737       | 13.513      | 4.865   |
| <b>3</b> | 1.382            | 12.313                  | 12.124                  | 0.190      | 12.313    | 12.124    | 0.095       | 12.218      | 3.628   |
| <b>4</b> | 1.780            | 13.193                  | 12.633                  | 0.560      | 13.193    | 12.633    | 0.280       | 12.913      | 3.911   |
| <b>5</b> | 1.781            | 13.942                  | 12.723                  | 1.219      | 13.942    | 12.723    | 0.610       | 13.333      | 10.840  |
| <b>6</b> | 1.925            | 12.504                  | 12.278                  | 0.226      | 12.504    | 12.278    | 0.113       | 12.391      | 4.873   |
| <b>7</b> | 1.968            | 14.091                  | 12.665                  | 1.426      | 14.091    | 12.665    | 0.713       | 13.378      | 4.121   |
| <b>8</b> | 2.713            | 13.841                  | 12.665                  | 1.176      | 13.841    | 12.665    | 0.588       | 13.253      | 3.346   |

methods in GAUSSIAN 03 program [11] are successfully used to elucidate the regularities in the spectra of the supramolecular complexes [12], hydrogen-bonding systems [13], fluorescent materials [14, 15], conductive polymers [16], fullerenes  $C_{78}$  [17],  $C_{80}$  [18] and  $C_{84}$  [19], and fullerene hydrides [20]. These programs are also widely used to study the electronic structures of some inorganic compounds like gold complexes [21] and lutetium tris-hexafluoroacetylacetonate [22] as well as organic compounds such as polymethylalumoxane–pyridine system [23], hydrodesulfurization catalyst [24], hydrophosphoryl compounds [25], polytetrafluoroethylene [26] and bilirubin–cholate–silica system [27].

According to Koopmans' theorem, vertical ionization potential ( $IP$ ) is approximately defined as the negative value of the energy for the highest occupied molecular orbital (HOMO), whereas vertical electron affinity ( $EA$ ) is defined as the negative value of the energy for the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO). The absolute hardness ( $\eta$ ) is equal to the half of the difference between  $IP$  and  $EA$ . The absolute electron negativity ( $\chi$ ) equals to the half of the sum for  $IP$  and  $EA$ . All these values are calculated at B3LYP/6-31G(*d*) level.

On the basis of the B3LYP/3-21G optimized geometries, the IR spectra of the complexes were computed using PM3 method. The  $^{13}\text{C}$  and  $^3\text{He}$  NMR spectra were calculated using the gauge-independent atomic orbital (GIAO) at B3LYP/3-21G level. The NICS values of the complexes are computed at B3LYP/3-21G level using the  $^3\text{He}$  as a mass center of the geometries [28].

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Binding Energies of Complexes*

To check the reliability of the method, we compare the calculation results with those reported in the literature. The calculation length and width of the host are 1.042 and 0.734 nm, which are close to the experimental values 1.04 and 0.71 nm [9], respectively. The structural scheme of the host is shown in Fig. 1 a. The bind-

ing energies  $\Delta E$  of complexes **1–8** are all negative, thus all these complexes can be formed thermodynamically (table). The dominant binding forces are the hydrogen bonds and electrostatic interactions between the  $\pi$ -rich guest molecules and electron-deficient host. There are three types of binding geometries between the host and guest molecules. In the first type (Fig. 1b), the complexes are generated when the guest molecule is centrally located in the cavity of the host, like complexes **1**, **2** and **5**. The binding energy of complex **1** is  $-0.897$  eV, which is close to the experimental value  $-0.243$  eV [29] of the complex formed by CBPQT $^{4+}$  with D-glucuronide. In the second type (Fig. 1 c), the complexes are formed by the hydrogen bonds between the N or O atom in the guest molecule and two or three hydrogen atoms at the corner of the geometry of the host, including complexes **4** and **6**. In the third type (Fig. 1 d), the complexes are produced by the hydrogen bonds between the N or O atom in the guest molecules and the hydrogen atoms in the host, such as complexes **3**, **4**, **7** and **8**.

The stable complexes with the high binding energies usually result from more hydrogen bonds. As in the first type, complex **1** has the least binding energy because it only owns the two hydrogen bonds with the lengths of 0.2074 and 0.2199 nm. Complex **2** possesses the three hydrogen bonds 0.2189, 0.2676 and 0.2956 nm, respectively, thus complex **2** is more stable than complex **1**. As many as five hydrogen bonds exist in complex **5**, thus complex **5** owns the highest binding energy in the first type.

Besides, the effectiveness of the hydrogen bonds formed by the host and guest molecules also contributes to the binding energies of the complexes. In the third type, complex **3** has the least binding energy, which includes the four hydrogen bonds with the lengths of 0.2093, 0.2185, 0.2225 and 0.2849 nm. The lengths 0.1904, 0.1990, 0.2412 and 0.2415 nm of the hydrogen bonds in complex **4** are shorter than those in complex **3**. Hence complex **4** owns higher binding energy. Two very powerful hydrogen bonds with the



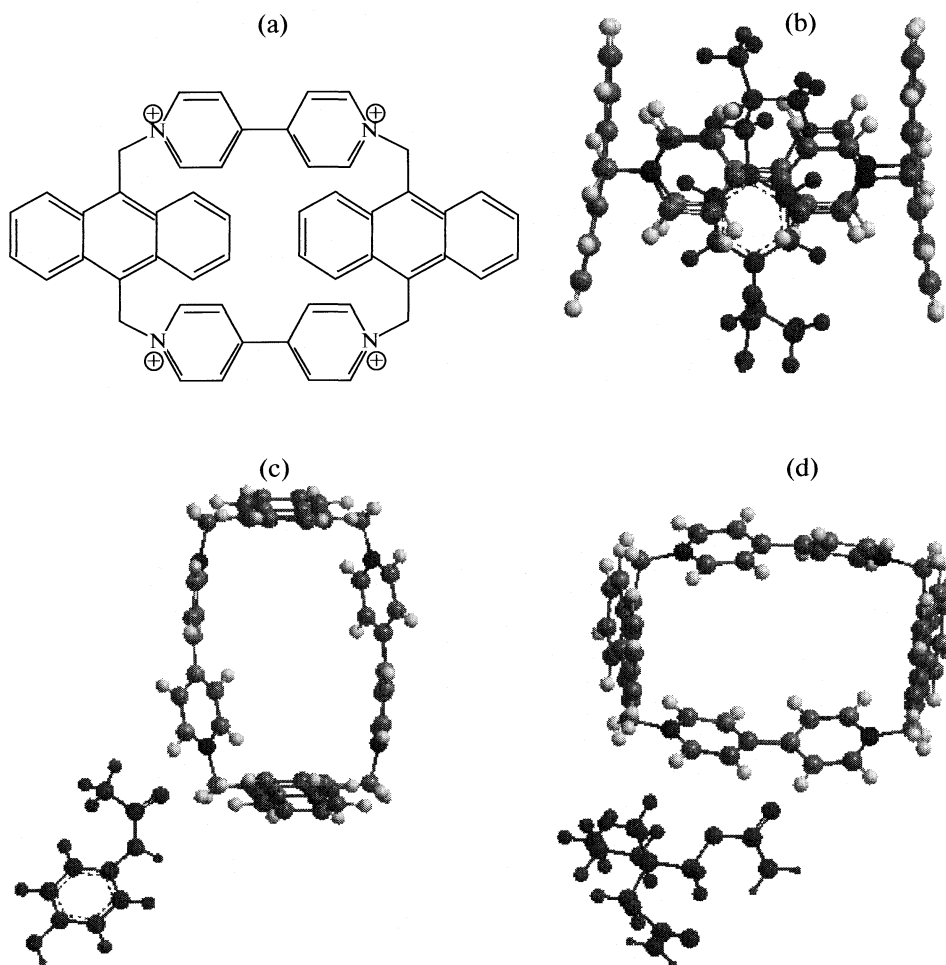


Fig. 1. The structural scheme of the host (a) and B3LYP/3-21G optimized geometries of complexes **1** (b), **6** (c) and **7** (d).

lengths of 0.1895 and 0.1958 nm exist in complex **7**, leading to the highest binding energy in the third type.

Generally, complexes **3**, **4** and **6–8** with the guests outside the cavity of the host are more stable than complexes **1**, **2** and **5** with the guests inside. The cavity of the host in complexes **3**, **4** and **6–8** are little affected since the guests are located outside. For example, the length and width of the cavity for the host in complex **6** are 1.0409 and 0.7214 nm, which are little changed and close to those of the host. On the contrary, the complexes with the guests inside the cavity of the host are easily affected by the steric effect of the guest molecules, and the cavity of the host is expanded. For instance, the cavity of the host in complex **1** expands with the length and width of 1.0454 and 0.8003 nm relative to those of the host.

#### Some Important Variables

The LUMO–HUMO energy gaps play an important role in the stabilities and reactivities of the complexes. The energy gaps of the complexes are basically narrower than that of the host, thus the complexes are

more reactive than the host. The interactions between the host and guest molecules lead to the extension of the conjugation system and decrease of the energy gaps. Complexes **1–8** possess the lower *EA* and *IP* data than the host, thus they are ready to lose the electrons in HOMO. Complex **3** with less *IP* and  $\chi$  values is easy to be oxidized. The electron density on the host in complex **3** is greatly increased owing to the formation of the four hydrogen bonds as well as the expansion of the conjugation system between the phenyl ring in the guest and the pyridine rings in the host. As a result, complex **3** is easy to lose electrons. The higher *IP* and  $\chi$  values of complex **2** lead to the higher stability in the presence of the two phenyl rings in the guest molecule. The smaller  $\eta$  values contribute to less thermal stabilities of complexes **1–8** than the host. It is because two or three hydrogen bonds are formed with the same oxygen atom in these complexes, leading to the large tension. Besides, all the complexes studied with the smaller  $\eta$  values are less stable than the host owing to the strong interaction between the host and guest molecules.

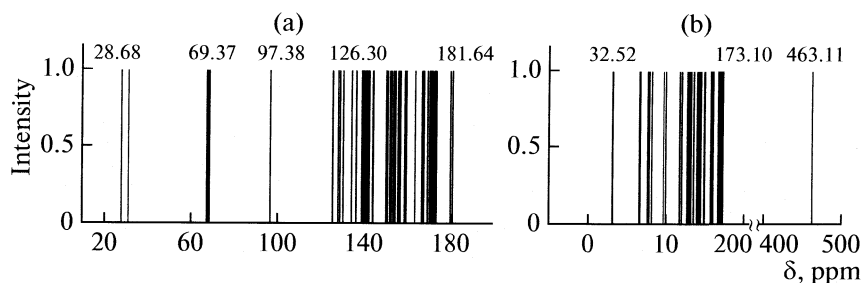


Fig. 2. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of complexes **2** (a) and **8** (b) at B3LYP/3-21G level.

### IR Spectra

In IR spectra, the stabilities of the complexes correspond to the density of electrons and strength of the bonds in the complexes. The main absorptions in the IR spectrum of the host are situated at 3309, 1791, and 1547  $\text{cm}^{-1}$ , due to the stretching vibrations of the C–H or N–H, C=N, and C=C bonds. The bending vibrations of the C–H and N–H bonds are situated at 866  $\text{cm}^{-1}$ . There are no absorptions within the range of 1791–3235  $\text{cm}^{-1}$ . The C–H and C=N stretching vibrations in complex **1** are weakened to 3163 and 1757  $\text{cm}^{-1}$  due to the formation of the hydrogen bonds. A new absorption at 1819  $\text{cm}^{-1}$  of complex **1** is assigned as the stretching vibration of the C=O bonds in the guest molecule.

The similar absorptions of the C=O bonds in the guest molecules of complexes **1–5**, **7** and **8** are produced within 1800–1900  $\text{cm}^{-1}$ . The intensities and frequencies of the C=O bonds relative to those in the single guest molecules are weakened since the oxygen atoms are used to form the hydrogen bonds. There are several IR absorptions below 3100  $\text{cm}^{-1}$  in all the studied complexes, indicating that there exist the hydrogen bonds in the complexes. Particularly, there are strong and distinct peaks at 2906.0, 2947.7 and 2889.0  $\text{cm}^{-1}$  in complexes **3**, **4** and **6** respectively, which are attributed to the weakening effect of the hydrogen bonds on the C–H bonds in the host.

### $^{13}\text{C}$ NMR Spectra

The electron density on the carbon atoms is changed due to the formation of the complex, which can be displayed in the NMR spectrum. The calculated chemical shifts  $\delta$  of the  $sp^3$ -C atoms in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the host appear at 71.5 ppm, which are consistent with the experimental value 72.9 ppm [9]. The absorptions with the  $\delta$  signals at 71.5 and 135.1–175.0 ppm in the host are caused by  $sp^3$  and  $sp^2$ -C atoms on the pyridine rings, respectively. The absorptions of complexes **1–8** are split in contrast to those of the host, and more absorption peaks within 5–45, 55–75 and 120–180 ppm are generated. This results from the decrease in molecular symmetries of

the complexes. In complex **2** (Fig. 2), the  $\delta$  signals of carbon atoms of the  $sp^3$  hybridization are split and weakened to 68.2, 68.4, 69.0 and 69.4 ppm. Besides, the  $\delta$  signals of  $sp^2$ -hybridization carbon atoms are broadened in the range of 126.3–181.6 ppm. Complexes **1–8** are similar to complex **2** with absorption splitting and range widening.

The  $\delta$  signals at 10–45 ppm of complexes **1–8** except complex **3** appear, while no such absorptions exist in the host. These absorptions are attributed to the carbon atoms on the carboxyl group in the guests. In the presence of the oxygen atoms, the electron density on the carbon atoms in the carboxyl groups is decreased, thus the chemical shifts of these carbon atoms are moved to the low field. The  $\delta$  signals in the range of 67–71 ppm of complexes **1–8** are shifted upfield in comparison with 71.5 ppm of the host, indicating that the hydrogen atoms on  $\beta$ -C in the host are sensitive to the formation of the hydrogen bonds. The formation of these hydrogen bonds weakens the C–H bonds in the host and decreases the electron density on the relevant carbon atoms. Owing to the electronic effect, the nitrogen atoms with the positive charges are also responsible for the increased chemical shifts of these carbon atoms. Therefore the hydrogen bonds based on these hydrogen atoms on  $\alpha$ -C and  $\beta$ -C are easy to be formed owing to the positive charges on them.

### Aromaticities

The magnetic field formed by the delocalized electrons in the host with the symmetry leads to the shielding effect to the  $^3\text{He}$  atom in the center of the geometry for the host. The shielding effect changes with different guest molecules inside the cavity of the host. The NICS value of  $\text{C}_{84}(\text{D}_2)$  at B3LYP/3-21G level is  $-4.26$  ppm, which is close to the experimental value  $-8.96$  ppm [30]. Using the same method, the NICS value of the host is  $-3.669$  (table). Complexes **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, and **7** possess the lower NICS values  $-12.182$ ,  $-4.865$ ,  $-3.911$ ,  $-10.840$ ,  $-4.873$ , and  $-4.121$  ppm, respectively, than that of the host. Thus the aromaticities of these complexes are better than that of the host. In complexes **1**, **2** and **5**, the guest molecules are located inside the cavity of the host, and the extra ring cur-

rent is formed. This newly formed ring current intensifies the shielding effect to the  $^3\text{He}$  atom. Thus the aromaticities of complexes **1**, **2** and **5** are strengthened.

The other complexes own higher NICS values than that of the host, thus their aromaticities are weakened. The strong interaction between the host and guest molecules can prevent the electrons transfer freely. The ring current becomes less and the aromaticities are decreased. Besides, the binding energies of the complexes increase when the energy gaps decrease. The complexes such as complex **8** will have poor aromaticities basically if they are easily formed.

## CONCLUSIONS

In summary, the binding energies of the complexes formed by cyclobis(paraquat-*p*-anthracene) with the pharmaceutical molecules are greatly affected by the number and effectiveness of the hydrogen bonds between the atom H in the host and atom N or O in the guest molecules. The intensities and frequencies of the C=O bonds in the IR spectra of the complexes are weakened since the oxygen atoms are used to form the hydrogen bonds. The chemical shifts of  $\alpha$ -C and  $\beta$ -C atoms are downfielded due to the formation of hydrogen bonds nearby and electron-withdrawing effect of the nitrogen atoms. The weak interactions between the host and guest molecules lead to strengthened aromaticities, while the strong interactions lead to decreased aromaticities. Cyclobis(paraquat-*p*-anthracene) is an electron-deficient macromolecule, thus shows binding affinities to other electron-efficient guest molecules.

## REFERENCES

1. A. Margotti, C. Casati, M. Lucarini, and E. Mezzina, *Tetrahedron Lett.* **49**, 4784 (2008).
2. G. Cooke, J. F. Garety, S. G. Hewage, B. J. Jordan, G. Rabani, V. M. Rotello, and P. Woisel, *Org. Lett.* **9**, 481 (2007).
3. S. Saha, A. H. Flood, J. F. Stoddart, S. Impellizzeri, S. Silvi, M. Venturi, and A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12159 (2007).
4. M. R. Tomcsi and J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **72**, 9335 (2007).
5. I. C. Lee and C. W. Frank, *Langmuir* **20**, 5809 (2004).
6. T. Ikeda, I. Aprahamian, and J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **9**, 1481 (2007).
7. N. G. Lukyanenko, Y. A. Lyapunov, T. I. Kirichenko, M. M. Botoshansky, Y. A. Simonov, S. Marina, and M. S. Fonari, *Tetrahedron Lett.* **46**, 2109 (2005).
8. M. Alvaro, B. Ferrer, V. Fornes, H. Garcia, and J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6815 (2002).
9. P. P. Neelakandan, M. Hariharan, and D. Ramaiah, *Org. Lett.* **7**, 5765 (2005).
10. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
11. Gaussian 03, Rev B 01, (Gaussian Inc, Pittsburgh, PA) 2003.
12. C. Yan, N. Su, and S. Wu, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **81**, 1980 (2007).
13. Y. Zhang, T. Li, and Q. Teng, *Chinese J. Chem.*, **26**, 1567 (2008).
14. L. Ding, Y. Ding, Q. Teng, and K. Wang, *Chinese J. Chem.* **26**, 97 (2008).
15. L. Ding, Y. Ding, Q. Teng, and K. Wang, *J. Chinese Chem. Soc.* **54**, 853 (2007).
16. Z. Zhu, S. Wu, and Y. Zhang, *Russ. J. Phys. Chem. A* **82**, 2293 (2008).
17. S. Wu and Q. Teng, *Int. J. Quant. Chem.* **106**, 526 (2006).
18. Y. Ding, P. Gao, L. Qin, and Q. Teng, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 693 (2009).
19. H. Sun, X. Yun, S. Wu, and Q. Teng, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **868**, 71 (2008).
20. L. S. Karpushenkava and G. Ya. Kabo, *Russ. J. Phys. Chem. A* **82**, 1321 (2008).
21. D. A. Pichugina, A. F. Shestakov, and N. E. Kuz'menko, *Russ. J. Phys. Chem. A* **81**, 883 (2007).
22. G. V. Girichev, N. V. Tverdova, N. I. Giricheva, S. A. Shlykov, N. P. Kuz'mina, and A. Yu. Rogachev, *Russ. J. Phys. Chem. A* **81**, 672 (2007).
23. E. A. Fushman, S. S. Lalayan, A. D. Margolin, and L. Yu. Ustynyuk, *Russ. J. Phys. Chem. A* **82**, 351 (2008).
24. I. I. Zakharov, O. V. Voroshina, and A. N. Startsev, *Russ. J. Phys. Chem. A* **80**, 1233 (2006).
25. Yu. V. Babin, A. V. Prisyazhnyuk, and Yu. A. Ustynyuk, *Russ. J. Phys. Chem. A* **82**, 94 (2008).
26. L. N. Ignat'eva and V. M. Buznik, *Russ. J. Phys. Chem. A* **80**, 2178 (2006).
27. N. N. Vlasova, L. P. Golovkova, and O. V. Severinovskaya, *Russ. J. Phys. Chem. A* **81**, 1136 (2007).
28. Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, and P. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **105**, 3842 (2005).
29. S. Staley and B. Smith, *Tetrahedron Lett.* **37**, 283 (1996).
30. H. Sun, S. Wu, and X. Ren, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **855**, 6 (2008).

УДК 541.64:532.77

## СТРУКТУРНО-КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ ДНК С ПОЛИКАТИОНАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

© 2010 г. Д. Ю. Ершов, А. И. Киппер, С. В. Валуева, О. В. Назарова,  
Ю. И. Золотова, Е. Ф. Панарин

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург  
E-mail:kipper@imc.macro.ru

Поступила в редакцию 20.04.2009 г.

Методом статического и динамического светорассеяния исследовано формирование комплексов ДНК с поликатионами различного строения (гомополимеры: N,N-диметиламиноэтилметакрилата и метилсульфатной соли N,N,N-триметиламиноэтилметакрилата, а также сополимер N,N-диметиламиноэтилметакрилата с N-метакрилоиламиноглюкозой) в водно-солевых растворах. Показано, что в зависимости от значения  $\varphi = [\text{моль поликатиона}]/[\text{моль ДНК}]$  формируются комплексы различной структуры: в области  $\varphi < 6$  – это плотные и компактные образования, в области  $\varphi > 6$  в присутствии большого избытка поликатиона формируются рыхлые структуры. Установлена экстремальная зависимость молекулярной массы образующихся супрамолекулярных структур от значений  $\varphi$ .

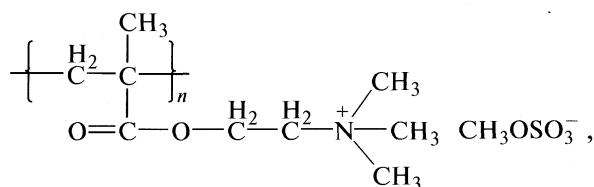
В настоящее время в связи с бурным развитием биотехнологии развиваются новые методы транспорта генетического материала в клетки [1]. Перспективным направлением является применение синтетических полимеров (поликатионов) в качестве переносчиков нуклеиновой кислоты (ДНК) внутрь клетки [2–5]. Система поликатион–ДНК представляет собой интерполиэлектролитный комплекс (ИПЭК), образованный разноименно заряженными полиионами [6]. Включение ДНК в ИПЭК приводит к значительному изменению ее свойств: повышенной устойчивости ДНК к действию нуклеаз, повышенной адсорбции к клеточным мембранам. Кроме того, такой способ доставки ДНК характеризуется простотой и использованием относительно недорогих материалов.

Эффективность доставки генетического материала в клетку может находиться в прямой связи со структурой ИПЭК. Поэтому весьма актуальны исследования, направленные на изучение структурных особенностей поликомплексов и условий их формирования.

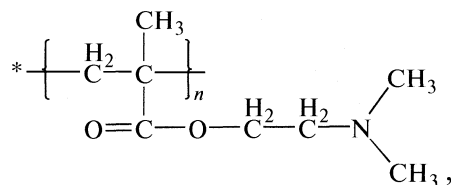
В данной работе рассмотрены некоторые факторы, определяющие физико-химические характеристики и молекулярно-конформационные параметры ИПЭК: химическое строение поликатиона и соотношение поликатион : ДНК в комплексе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

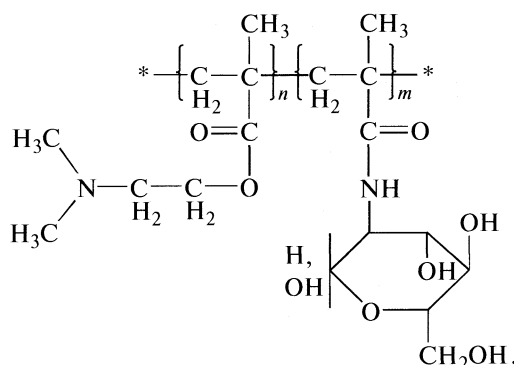
В качестве поликатионов использованы: гомополимер метилсульфатной соли N,N,N-триметиламиноэтилметакрилата (ПТМАЭМ)



гомополимер N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМ)



и сополимер ДМАЭМ с N-метакрилоиламиноглюкозой (МАГ) состава 32 : 68 мол. %.



Указанные полимеры получены методом радикальной (со)полимеризации соответствующих мономеров в растворе диметилформамида (60°C, инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты, 24 ч).

В работе использовали тимусную ДНК фирмы “Sigma”. Исследования проводились в водных

растворах 10 мМ буфера “HEPES” при pH 7. Ионную силу растворов изменяли путем введения соответствующего количества NaCl. Очистку растворов и растворителя осуществляли фильтрованием (millipore 0.15 мкм) и центрифугированием. Значения инкремента показателя преломления  $dn/dc$  получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23.

Методом статического рассеяния света определяли молекулярную массу ( $M$ ) и средний квадрат радиуса инерции  $\langle R_g^2 \rangle$  полимеров и комплексов. Взаимодействие полимера или комплекса с растворителем оценивали по величинам второго вириального коэффициента  $A_2$ . Для определения приведенной интенсивности рассеяния  $R_\theta$  растворов под углом  $\theta$  использовали фотогониодиффузомер “Fica”. Длина волны падающего вертикально поляризованного света составляла 546.1 нм. Измерения проводили в интервале углов рассеяния  $\theta = 30-150$  град.

Экспериментальные данные по статическому светорассеянию для растворов исходных полимеров и их комплексов обрабатывали по методу Дебая, Зимма и Янга [7].

Методом динамического светорассеяния определяли средние гидродинамические радиусы  $R_h$  макромолекул полимеров и их комплексов [8].

Измерения динамического рассеяния света осуществляли на спектрометре Photocor Complex (Россия) с длиной волны  $\lambda = 632.8$  нм. Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора “Photo Cor-FC” с числом каналов 288 (изготовитель – ЗАО “Антек-97”, Россия). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals (фирма “Гелиос”, Россия).

Ультразвуковую деструкцию ДНК проводили с помощью ультразвукового низкочастотного диспергатора УЗДН-1 У4.2 с трубчатым концентратором на 22 кГц.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тимусная ДНК представляет собой высокомолекулярный биополимер (с  $M = 25 \times 10^6$  по данным статического светорассеяния), что вызывает определенные трудности при оптическом наблюдении комплексов в области значений  $\phi = [\text{моль поликатаиона}]/[\text{моль ДНК}]$ , превышающих 0.1. На рис.1 представлена зависимость гидродинамического радиуса комплекса от состава ( $\phi$ ). Видно, что даже в случае сополимера (ДМАЭМ : МАГ 32 : 68 мол. %) наблюдается резкий рост размеров частиц.

Для надежного оптического контроля над системой исходная ДНК была подвергнута ультразвуковой деструкции. Деструкцию проводили при частоте 22 кГц в течение 5 мин. В процессе ультра-

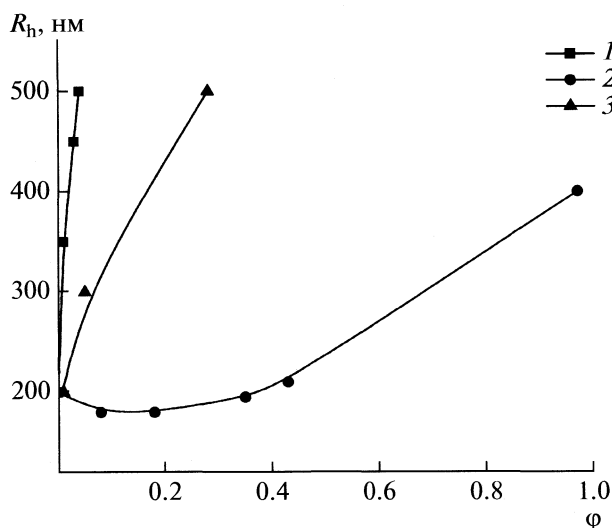


Рис. 1. Зависимости гидродинамического радиуса поликомплекса от  $\phi$  для ДНК–ПТМАЭМ (1), ДНК–ПДМАЭМ (2), ДНК–сополимер ДМАЭМ : МАГ (3).

звуковой деструкции происходит гомогенизация раствора ДНК, на что указывают данные динамического светорассеяния: полимодальная гистограмма распределения по размерам становится унимодальной.

Методом статического светорассеяния определены молекулярные характеристики фрагментов ДНК в 1 М растворе хлорида натрия и в 10 мМ растворе буфера “HEPES”. Из таблицы видно, что малой ионной силы вполне достаточно для подавления полиэлектролитного эффекта.

С целью поиска оптимального значения ионной силы, соответствующего молекулярно-дисперсному состоянию растворов, было проведено нефелометрическое титрование раствора комплекса ПТМАЭМ–ДНК при  $\phi = 10$  раствором хлорида натрия. Поскольку увеличение значения  $\phi$ , так же как и повышение степени ионизации поликатаиона, снижает значение критического состава ( $\phi^*$ ), т.е. такого соотношения исходных компонентов комплекса, при котором наступает фазовое разделение системы [9], значение  $\phi$  тит-

Молекулярные характеристики исследованных полимеров

| Объекты                                | $M_w \times 10^{-3}$ , г/моль | $R_g$ , нм |
|--|-------------------------------|------------|
| ДНК в 1 М NaCl                         | $2.1 \times 10^3$             | 140        |
| ДНК в 0.005 М NaCl + буфер 10 мМ HEPES | $1.9 \times 10^3$             | 170        |
| ПТМАЭМ                                 | 220                           | –          |
| ПДМАЭМ                                 | 130                           | –          |
| ПДМАЭМ : МАГ [32 : 68], мол. %         | 55                            | –          |

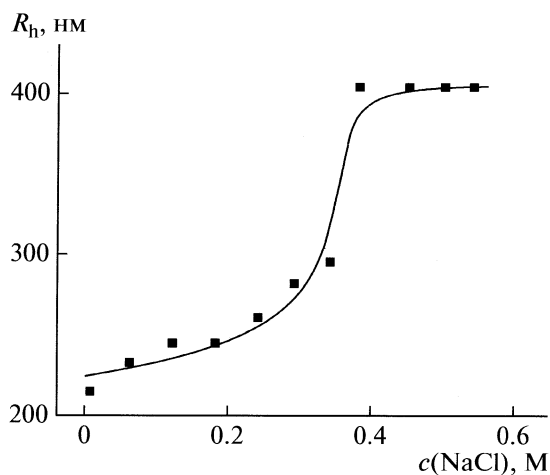


Рис. 2. Зависимость гидродинамического радиуса частиц комплекса от концентрации хлорида натрия для системы ДНК–ПТМАЭМ,  $\varphi = 20$  в присутствии 10 мМ буфера HEPES.

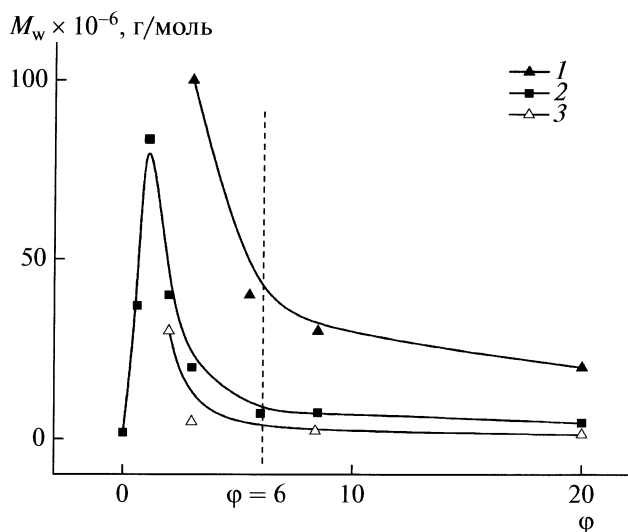


Рис. 3. Зависимость молекулярной массы комплекса от  $\varphi$ ; 1 – ДНК–ПТМАЭМ, 2 – ДНК–ПДМАЭМ, 3 – ДНК–сополимер ДМАЭМ : МАГ.

руемого комплекса было выбрано наибольшим из исследуемого диапазона, а в качестве наиболее ионизированного поликатиона выбран ПТМАЭМ. Таким образом, из исследуемых систем комплекс ДНК–ПТМАЭМ при  $\varphi = 10$  является наиболее чувствительным к изменению ионной силы раствора и может служить для определения максимально допустимой ионной силы, при которой раствор еще находится в молекулярно-дисперсном состоянии.

Как видно из кривой титрования (рис. 2), при концентрациях NaCl ниже 0.2 М существенных изменений размеров не происходит. При дальнейшем увеличении концентрации соли наблюдается резкий и ступенчатый рост размеров, что указывает на агрегативные явления в системе. С одной стороны концентрация NaCl должна быть достаточна для поддержания динамического равновесия и осуществления полноты реакции обмена между компонентами, участвующими в процессе комплексообразования, а с другой стороны содержание NaCl не должно быть слишком большим, чтобы не вызывать фазового разделения системы. Таким образом, найдено, что для наших целей оптимальным интервалом концентраций является диапазон от 0.005 до 0.2 М NaCl. В работе использовались растворы с минимальной концентрацией поддерживающего электролита: 0.005 М NaCl.

По данным статического светорассеяния формирование супрамолекулярных структур сопровождается значительным ростом молекулярной массы агрегатов по сравнению с  $M$  исходных компонентов (в зависимости от  $\varphi$  возможно возрастание  $M$  в 20 раз) (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что увеличение заряда поликатиона (в ряду сополимер ДМАЭМ : МАГ, ПДМАЭМ,

ПТМАЭМ) приводит к росту молекулярных масс при одинаковых значениях  $\varphi$ . В зависимости от доли поликатиона в системе молекулярная масса ассоциата изменяется экстремально. Максимальное значение  $M$  наблюдается при эквимольном соотношении компонентов  $\varphi = 1$  (рис. 3).

Условно зависимость  $M$  от состава можно разделить на две области:  $\varphi < 6$  и  $\varphi > 6$ . В первой области,  $\varphi < 6$ , где зависимость  $M(\varphi)$  носит экстремальный характер, поведение системы можно объяснить наличием фазового разделения в растворе. Такие явления возможны при достижении системой критического  $\varphi^*$  [9], при котором в системе одновременно присутствуют комплексы с неэквимольным и эквимольным соотношением компонентов. В системе с эквимольным соотношением компонентов вследствие компенсации зарядов и гидрофобного взаимодействия происходит агрегация частиц и, как следствие, рост молекулярной массы (рис. 3) и размеров.

Вторая область ( $\varphi > 6$  на рис. 3) демонстрирует противоположную тенденцию: уменьшение молекулярной массы частиц комплекса с увеличением содержания поликатиона. Такая ситуация реализуется при формировании комплекса в условиях избытка поликатиона. В этом случае возникающие по месту соединения полиионов гидрофобные домены оказываются тут же экранированными от полярной среды не вступившими в реакцию цепями поликатиона (звено ДМАЭМ) или гидрофильными неионогенными звеньями (звено МАГ). Если избыток поликатионов будет достаточно большим ( $\varphi > 6$ ), агрегаты не формируются. Так, молекулярные массы частиц комплексов ДНК–ПТМАЭМ и ДНК–ПДМАЭМ только в 1.3 раза превышают массу одиночной

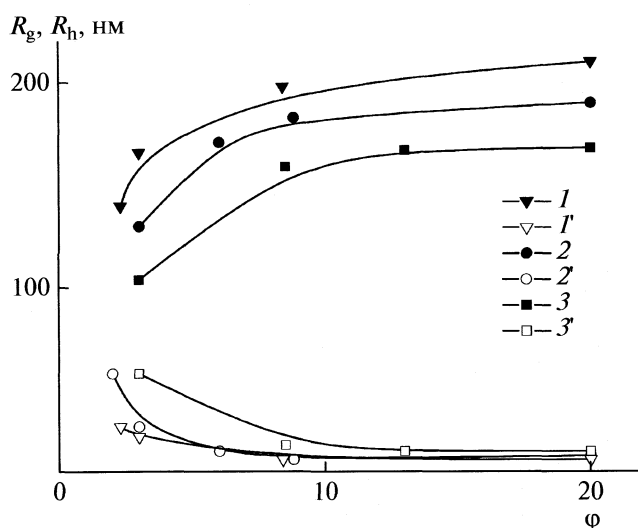


Рис. 4. Зависимости среднего радиуса инерции ( $R_g$ ) (1–3) и гидродинамического радиуса комплексов ( $R_h$ ) (1'–3') от их состава ( $\phi$ ); сополимер ДМАЭМ : МАГ (1, 1'), ПДМАЭМ (2, 2'), ПТМАЭМ (3, 3').

молекулы ДНК. Для ПТМАЭМ данная тенденция, по всей видимости, сдвинута в область еще больших  $\phi$ .

Влияние состава комплекса на его размерные характеристики ( $R_g$  и  $R_h$ ) показано на рис. 4. Зависимости  $R_g$  и  $R_h$  от  $\phi$  представляют собой семейство антибатных кривых: при росте радиуса инерции комплекса  $R_g$  значения гидродинамического радиуса  $R_h$  падают в интервале значений  $\phi$  от 3 до 20.

Сопоставление зависимостей рис. 4 с данными рис. 3 свидетельствует о тенденции к образованию более плотных и компактных структур вблизи точки эквивалентности и, наоборот, отклонение составов в сторону больших  $\phi$  приводит к появлению рыхлых структур (большой размер и малая  $M$ ).

Наблюдаемая зависимость размеров частиц от состава комплекса свидетельствует о том, что по мере роста степени ионизации поликатиона разница между  $R_g$  и  $R_h$  частиц падает во всем исследованном интервале  $\phi$  (рис. 4). Такое влияние плотности заряда поликатионов на молекулярно-кон-

формационные характеристики поликомплексов можно связать с количеством дефектов, возникающих в лестничной структуре комплекса при его формировании. Так, комплекс, образованный с участием сополимера ДМАЭМ : МАГ имеет большую разницу между  $R_g$  и  $R_h$ , что свидетельствует о наличии объемной и неплотной структуры. Содержание ионогенных звеньев в данном сополимере относительно небольшое – 32 мол. %, и имеются достаточно большие блоки звеньев МАГ, неспособных к образованию ионной связи с ДНК. Это приводит к тому, что формируется структура с редкими ионными мостиками и большими петлями неионогенных участков поликатионов.

Наоборот, в случае комплекса с сильно ионизованным ПТМАЭМ (по сравнению с сополимером ДМАЭМ : МАГ), формируются довольно протяженные участки электростатического взаимодействия полимеров (т.е. места компенсации зарядов) с образованием гидрофобных доменов. Наличие большого количества таких доменов приводит к более плотной упаковке и, как следствие, к меньшему геометрическому размеру.

Авторы благодарят Совет Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (грант НШ-4391.2008.3) за финансовую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borchard G. // Adv. Drug. Devil. Rev. 2001 V. 52. № 2. P. 145.
2. Nagasaki T., Hojo M., Uno A. et al. // Bioconjug. Chem. 2004. V. 15. № 2. P. 249.
3. Thanou M., Florea Bi., Geldof M. et al. // Biomaterials. 2002. V. 23. № 1. P. 153.
4. Kabanov A.V., Kabanov V.A. // Bioconjugate Chem. 1995. V. 6. № 1. P. 7.
5. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
6. Kabanov V.A., Zezin A.B. // Macromol. Chem. Suppl. 1984. V. 6. P. 259.
7. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. С. 286.
8. Dynamic light scattering. Applications of photon correlation spectroscopy / Ed. by R. Pecora. N.Y.: Plenum Press, 1985. 454 p.
9. Кабанов В.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.65

МЕХАНИЗМ ОБЪЕДИНЕНИЯ МАЛОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК В ПУЧКИ И РАСЧЕТ ОБЛАСТЕЙ СУЩЕСТВОВАНИЯ  
РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НАНОТРУБОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ  
ТЕМПЕРАТУРЫ И РАЗМЕРА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

© 2010 г. Н. И. Алексеев\*, \*\*, В. Д. Гончаров\*\*\*, Н. А. Чарыков\*\*

\* Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург  
E-mail: [aleks@mail.ioffe.ru](mailto:aleks@mail.ioffe.ru), [NIAlekseyev@ilip.ru](mailto:NIAlekseyev@ilip.ru)

\*\* ЗАО “Инновации ленинградских институтов и предприятий”, Санкт-Петербург

\*\*\* Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина),  
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 21.04.2009 г.

Рассчитана модель нуклеации зародышей углеродных нанотрубок и самих нанотрубок из каталитических частиц, пересыщенных углеродом. Построены температурные зависимости количества нанотрубок и их размера при варьировании параметров модели. Показано, что начало роста нанотрубок идет как рост индивидуальных нанотрубок; в ходе роста нанотрубки ее ось колеблется относительно нормали к поверхности каталитической частицы; в определенном диапазоне условий нанотрубки объединяются при этом в пучки. Рассчитана диаграмма областей существования индивидуальных нанотрубок и их пучков в осях температура–размер каталитических частиц.

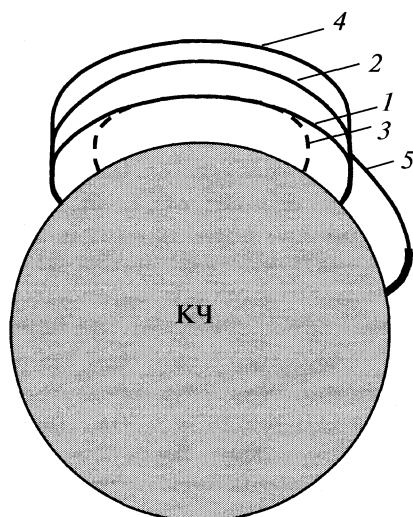
Различные потенциальные применения углеродных нанотрубок (УНТ) предъявляют совершенно различные требования к их характеристикам как материалу: числу стенок, обязательности использования индивидуальных нанотрубок или допустимости их пучков, хиральности и др. В связи с этим актуален аналитический расчет таких характеристик из наиболее общей и в то же время простой модели. Сконцентрируем основное внимание на модели, адекватной CVD-технологии (CVD – chemical vapor deposition) получения нанотрубок – наиболее распространенной и коммерчески значимой в настоящее время. В основе CVD-технологии лежит механизм пересыщения углеродом частицы каталитического металла (далее – каталитической частицы (КЧ)) и выделения этого углерода в твердой фазе. Как правило, источником углерода является газофазный носитель, разлагающийся на поверхности КЧ. В некоторых реализациях синтеза нанотрубок такой механизм тождествен известному механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [1], при котором пересыщенная КЧ находится на растущем конце нанотрубки или нановолокна и непрерывно поставляет в него материал этих нанотрубки или волокна (в данном случае – углерод). Применительно к синтезу наноуглеродного материала достаточно большого диаметра (нановолокна) теоретическая модель роста построена в [2, 3]. Такие волокна растут при сравнительно низких температурах (до 600–700°C) на больших КЧ (более 20 нм в диаметре).

МОДЕЛЬ НУКЛЕАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ  
ОСТРОВКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ –  
ЗАРОДЫШЕЙ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК

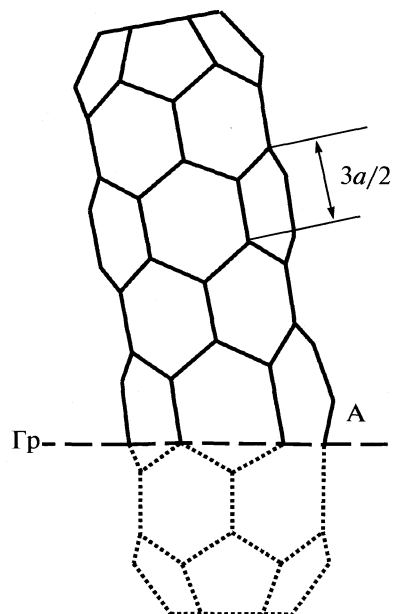
Модель синтеза малостенных углеродных нанотрубок, т.е. нанотрубок с числом слоев 2–4, растущих на малых КЧ диаметром менее 20 нм, развивалась нами в работах [4–7]. Модель была принципиально аналитической и использовала численные расчеты структуры углеродных кластеров (методами молекулярной механики и квантовой химии) лишь по мере необходимости для расчета параметров модели. Эти параметры характеризуют взаимодействие углеродных атомов с КЧ, по сути своей весьма приближенны, но способны серьезно влиять на результаты расчета – диаметр углеродных нанотрубок и их пучков, необходимый диапазон температур и т.д. Поэтому необходимым элементом теории должен быть подробный анализ результатов в широком диапазоне всех без исключения параметров модели. Эта задача – одна из целей данной работы.

Суть предложенной в [4–7] модели состоит в следующем. Пересыщение КЧ углеродом достигается за счет каталитического пиролиза газофазного углеродного носителя на поверхности частицы (как это и происходит в CVD- синтезе), расположенной на поверхности подложки или носителя катализатора, нанесенном на нее. Пересыщение достигается в условиях смещенного равновесия





**Рис. 1.** Схематическое представление модели нуклеации зародышей УНТ; 1 – островок на поверхности каталитической частицы (КЧ), пересыщенной углеродом; 2 – зародыш одностенной нанотрубки; 3 и 4 – внутренняя и внешняя стенки двухстенной нанотрубки ДНТ; 5 – расширение островка.



**Рис. 2.** Растущая нанотрубка типа zigzag и отклонение ее оси от нормали к поверхности КЧ при выделении очередного атома углерода (атом А) из КЧ; Гр – поверхность КЧ. Точечный пунктир – следы дополнительного построения при оптимизации конфигурации методом HyperChem.

реакции, когда газообразные продукты выносятся из реактора потоком газа.

Как указывалось нами в [5, 7], удобным подходом к решению задачи о КЧ на подложке является задача о свободной сферической КЧ, обдуваемой потоком газа–носителя углерода и неподвижной в лабораторной системе отсчета. Такая постановка задачи вполне реальна при создании, например, следующих экспериментальных условий: нанотрубки растут в установке кипящего слоя [8, 9] с индукционным разогревом КЧ токами Фуко; взаимодействие этих токов с ВЧ-электромагнитным полем обеспечивает равновесие КЧ в потоке газа и одновременно разогрев КЧ до необходимой температуры. После того, как решение такой задачи получено, его можно применить к задаче о КЧ на подложке. Для этого достаточно считать [7], что эффективная площадь разложения углеродного носителя и выделения островков составляет половину поверхности КЧ, т.е.  $\pi D_{\text{КЧ}}^2/2$  ( $D_{\text{КЧ}} = 2R_{\text{КЧ}}$  – диаметр КЧ).

Зародыш разных типов УНТ в нашей модели [5, 7] представляет собой фрагмент фуллереноподобной поверхности (островок) на поверхности КЧ (поверхность 1 на рис. 1). Центральная часть островка связана с КЧ силами Ван-дер-Ваальса (ВдВ). Атомы углерода на краю островка, связанные лишь с двумя соседними атомами углерода, соединены химически с одним или двумя атомами металла из КЧ; эти углеродные атомы были названы нами радикалами [4, 5].

В ходе зародышеобразования на поверхности КЧ возникает, как правило, множество остров-

ков. Расширение каждого такого островка рассматривается нами как последовательность химических реакций, в ходе которых связи радикалов с атомами металла из КЧ разрушаются и заменяются связями с атомами углерода из той же КЧ. Эти атомы углерода извлекаются из КЧ и встраиваются в поверхность островка. При этом формируются гексагональные и пентагональные ячейки. Как только число пентагональных ячеек достигает 6, возможен отрыв центральной части островка (поверхность 1 на рис. 1) от поверхности КЧ и превращение ее в шапочку “фуллерена”, а самого островка – в нанотрубку. Нанотрубка может быть одностенной (ОНТ, поверхность 2 на рис. 1) или многостенной (МНТ), в зависимости от того, что дает больший выигрыш в энергии Гиббса в расчете на один атом углерода: выделение одной стенки или выделение также и последующих стенок, связанных с предыдущими ВдВ-силами; самая внутренняя стенка в такой конструкции связана ВдВ-силами и с КЧ, и с более внешней стенкой, включая ее шапочку (на рис. 1 показана двухстенная нанотрубка (ДНТ) с “шапочками” 3 и 4).

Естественной единицей изменения числа углеродных атомов при описании превращения островка в нанотрубку является число атомов в ярусе гексагональных ячеек нанотрубки; такой ярус имеет длину  $3a/2$  в нанотрубке типа “zigzag” (рис. 2) и  $a\sqrt{3}$  в “armchair” [10] ( $a = 1.42 \text{ \AA}$  – длина

связи между атомами углерода в графите). То же число атомов (и связанную с ним единицу длины—ярус) естественно фиксировать и в процессе установившегося роста нанотрубки.

Возможность роста нанотрубок определяется двумя условиями. Первое из них, названное нами в [5] “критерием роста”, имеет вид

$$K = g_{\text{НТ}}^{(\text{ярус})} T w / \alpha_{\text{НТ}} > 1, \quad (1)$$

где  $g_{\text{НТ}}^{(\text{ярус})}$  и  $\alpha_{\text{НТ}}$  — число атомов и напряжение, связанное с искажением валентных углов, приходящиеся на один ярус,  $w = \ln \zeta$ ,  $\zeta = N/N_{\text{нас}}$  — пересыщение КЧ углеродом — отношение числа углеродных атомов  $N$  к той же величине в условиях насыщения; параметр  $K$  будем называть параметром роста. Связь  $g_{\text{НТ}}^{(\text{ярус})}$  с радиусом нанотрубки имеет вид:  $r_{\text{НТ}} = (a\sqrt{3}/4\pi)g_{\text{НТ}}^{(\text{ярус})}$  для “zigzag” и  $r_{\text{НТ}} = (3a/8\pi)g_{\text{НТ}}^{(\text{ярус})}$  для “armchair”.

Второе условие состоит в том, что энергия активации для реакции превращения островка в шапочку  $E_a^{(\text{остр} \rightarrow \text{шап})}$  должна быть меньше барьера расширения островка  $E_a^{(\text{расш})}$ . Под барьерами мы понимаем здесь результирующие барьеры цепочки реакций появления и последующего исчезновения энергетически невыгодного элемента структуры. Например, при расширении островка таким элементом является первая гексагональная ячейка в новом кольце гексагонов [5]; предыдущее кольцо имеет форму, близкую к окружности или гексагональной ячейке [5]. Естественный цикл, приводящий к устранению невыгодного элемента в этом случае — “застраивание” очередного кольца гексагонов. В случае превращения островка в нанотрубку аналогичный естественный цикл — появление первого яруса гексагонов.

Спецификой расчета нуклеации островков на поверхности пересыщенной каталитической частицы заключается в том, что в такой расчет необходимо закладывать возможность преобразования островка в нанотрубку на любом, даже самом раннем этапе нуклеации — так называемой взрывной стадии [11, 12]. В самом деле, ключевым моментом такой стадии является момент  $t_m$  достижения максимального пересыщения  $\zeta_m$ . На больших временах коллективное истощение островками “запасов” углерода в КЧ ведет к быстрому снижению ее пересыщения. Число атомов в островке  $g_m$  в момент  $t_m$  при этом много больше начального значения, равного критическому размеру островка  $g^*$  [7].

Так как  $g_m$  неизвестно, в расчете необходимо учитывать разные варианты эволюции островков, в зависимости от того, когда будут одновременно

выполнены оба условия: (1) и  $E_a^{(\text{остр} \rightarrow \text{шап})} < E_a^{(\text{расш})}$ . Могут реализоваться несколько случаев:

{1} на всем протяжении взрывной стадии нуклеации хотя бы одно условие не выполнено, и развитие островков идет через их расширение;

{2} в какой то момент  $t > t_m$  выполнены оба условия, и островки превращаются в нанотрубки. В случае {1} кривая изменения пересыщения  $\zeta(t)$  вблизи максимума — гауссова, симметрична относительно момента  $t_m$ ; неизвестными параметрами расчета являются  $g_m$ ,  $\zeta_m$ ,  $t_m$ , число островков  $N_{\text{остр}}$ . В случае {2}  $g_m$  или произведение  $w_m g_m$  известны, однако кривая  $\zeta(t)$  теперь несимметрична, и появляется новый параметр расчета — ее “правая” полуширина. Число атомов  $g_m$  отвечает тогда числу атомов в нанотрубке.

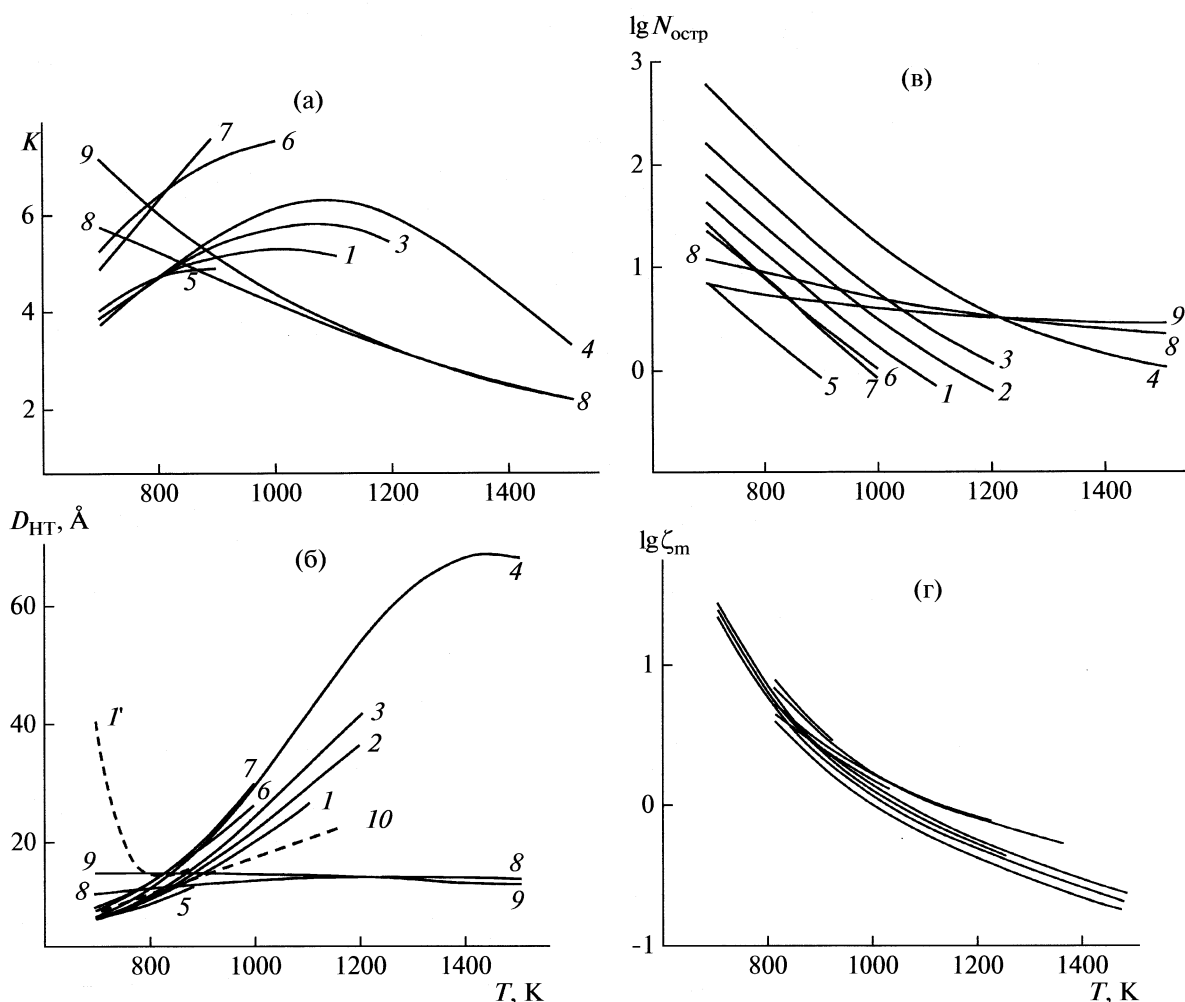
Так как заранее неизвестно, какой случай реализуется, необходимо просчитать их оба, начав со случая {1}. В остальных отношениях расчет взрывной нуклеации является вариантом классической теории нуклеации новой фазы [11, 12]. Уравнения, определяющие величины  $g_m$ ,  $\zeta_m$ ,  $t_m$ ,  $N_{\text{остр}}$ , выписаны в [7] и здесь не приводятся. Результаты расчета показаны на рис. 3. Расчет выполнен в предположении, что для роста нанотрубок и пиролиза углеродного носителя открыта половина площади КЧ. Это соответствует случаю КЧ, наполовину утопленной в поре носителя катализатора, нанесенного на подложку. В отличие от [7], акцент при исследовании температурных зависимостей  $g_m$ ,  $\zeta_m$ ,  $t_m$ ,  $N_{\text{остр}}$  делался не на пересыщении  $\zeta_m$  (в эксперименте не наблюдаемом и практического интереса не представляющем), а на числе островков  $N_{\text{остр}}$ , параметре роста, и диаметре нанотрубки  $D_{\text{НТ}} \equiv 2r_{\text{НТ}}$ , возникающей из островка с числом атомов  $g_m$ . Моделирование собранной нанотрубки методами AM1, PM3 в пакете прикладных квантово-химических программ HyperChem [13] показывает, что зависимость  $D_{\text{НТ}}(g_m)$  интерполируется формулой  $D_{\text{НТ}} \approx 1.373(g_m - 1.28)^{1/2}$ .

Некоторые температурные зависимости величин  $g_m$ ,  $\zeta_m$ ,  $t_m$ ,  $N_{\text{остр}}$  приведены в [7], однако в [7] варьировался фактически лишь диаметр КЧ; другие важные параметры были фиксированы, а именно: параметр

$$A' = -(\sigma_{\text{остр.-пора}} - \sigma_{\text{КЧ-остр}} - \sigma_{\text{КЧ-пора}})/s_C$$

( $s_C \approx 1.3a^2$  — площадь, приходящаяся на один атом углерода на поверхности КЧ, а  $\sigma_{\text{остр.-пора}}$ ,  $\sigma_{\text{КЧ-остр}}$  и  $\sigma_{\text{КЧ-пора}}$  — поверхностные натяжения на границах нанопоры, содержащей каталитическую частицу, островка, и самой каталитической частицы).

Разность абсолютных величин энергии связи между атомом углерода в графите и радикалом [5, 7]  $\Delta E_{\text{Ме-С}}$  — характеристика взаимодействия кромки островка с КЧ;  $\Delta E_a$  — разность энергий активации



**Рис. 3.** Температурные зависимости параметра роста в момент  $t_m$  максимального пересыщения КЧ углеродом (а), диаметра нанотрубки  $D_{НТ}$  в момент  $t_m$  (б), числа островков  $N_{остр}$  в момент  $t_m$  (в) и пересыщения  $\zeta_m$  (г); кривая  $I'$  – уточнение расчета  $I$  при больших пересыщениях;  $I$  – базовый набор параметров:  $A' = 0.03$  эВ;  $\Delta E_{Me-C} = 0$ ;  $\Delta E_a = 0.84$  эВ;  $R_{КЧ} = 2.5$  нм; для остальных кривых варьируется лишь один параметр  $R_{КЧ}$ : 2 – 35, 3 – 50, 4 – 100, 5 – 10 Å; 6 –  $\Delta E_{Me-C} = 0.2$  эВ, 7 –  $A' = 0$ ; 8 –  $\Delta E_a = 0.556$  эВ; 9 –  $\Delta E_a = 0.475$  эВ. Кривые на рис. 3г почти накладываются друг на друга и потому не обозначены.

для реакций выделения углерода из пересыщенной КЧ в твердую фазу, формально отнесенной к нулевому пересыщению, и пиролиза углеродного носителя. Параметр  $\Delta E_a$  определяет величину  $H = \Gamma/\Gamma_1$  – отношение скорости пиролиза к скорости выделения атомов углерода. При небольшом пересыщении КЧ углеродом значение  $H$  зависит только от температуры, при большом пересыщении  $\Gamma$ , очевидно, резко уменьшается. В общем случае следует считать, что

$$\Gamma = \Gamma^+(T)(1 - \zeta\Psi(T)), \quad (2)$$

где  $\Psi(T)$  зависит от конкретной кинетики реакции пиролиза и скорости газа.

В [5–7] и приведенных ниже расчетах настоящей работы считается вначале, что  $\Gamma = \Gamma^+(T)$  и не зависит от пересыщения – просто для того, чтобы не перегружать расчет еще одним неизвестным

параметром  $\Psi$ . В этом случае параметр  $H$  определялся положительной величиной  $\Delta E_a$ . О коррекции расчета, необходимой при получении больших пересыщений см. ниже.

Результаты расчета, показанные на рис. 3, оказались отчасти неожиданными. При варьировании всех без исключения параметров  $A'$ ,  $\Delta E_{Me-C}$ ,  $\Delta E_a$  в широком диапазоне их значений критерий роста в момент  $t_m$  оказывается выполнен;  $K$  составляет величину не менее 1.5. Другие результаты таковы. Диаметр нанотрубки растет с размером КЧ (рис. 3б) и с температурой. Этот результат соответствует эксперименту [14–17], однако в расчете проявляется лишь если  $\Delta E_a$  больше некоторой величины (~0.5 эВ). Так, при  $\Delta E_a = 0.45$  эВ зависимость  $D_{НТ}(T)$  спадает (кривая 9), начиная с самых малых температур. При  $\Delta E_a = 0.56$  эВ (кри-

вая  $\delta$ ) диаметр  $D_{\text{НТ}}$  растет, достигает максимума при  $T \sim 1200$  К и лишь затем слабо спадает. При  $\Delta E_a = 0.8$  эВ (кривые 1–7) зависимость  $D_{\text{НТ}}(T)$  – растущая для КЧ сравнительно малого диаметра (кривые 1–3, 5–7) и лишь для  $D_{\text{КЧ}} = 20$  нм наблюдается максимум в области высоких температур  $T \sim 1400$  К (кривая 4 на рис. 3б). К сожалению, сравнение экспериментальных зависимостей  $D_{\text{НТ}}(T)$  с расчетом может быть лишь качественным. Пунктир 10 отвечает данным эксперимента [15]. В нашем расчете ему соответствует  $\Delta E_a \sim 0.7$  эВ.

Как указано выше, что в момент  $t_m$  параметр роста составляет  $K = 1.5$ –6. При этом большие  $K \geq 5$ –6 появляются в расчете лишь при низких температурах и коррелируют с гигантским – сверхэкспоненциальным – ростом пересыщения  $\zeta_m$  – таким, что скорость разложения углеродного носителя  $\Gamma$  нельзя считать зависящей лишь от  $T$  (рис. 3г). Такой рост пересыщения наблюдается ниже  $\sim 800$ –900 К и приводит к тому, что при некотором значении  $\zeta$  скорость  $\Gamma$  в (2) обращается в нуль. Оценочный расчет в приближении  $\Psi(T) = \text{const} = 1/30$  показывает, что при  $\zeta_m \geq 15$ –20 температурный ход параметров  $D_{\text{НТ}}$ ,  $\zeta_m$ ,  $N_{\text{остр}}$  совершенно иной. Диаметр нанотрубки при  $T < 800$ –900 К резко растет (рис. 3б, кривая 1') и в очень узком интервале изменения температур достигает величины, характерной для многостенных нанотрубок. Значение  $\Psi(T) = 1/30$  в (2) совершенно условно, однако его варьирование не меняет существенным образом границу между многостенными и одностенными нанотрубками.

При более высоких температурах величина  $K$  лежат в диапазоне 2–4 и мало отличаются от значения  $K = 2$ , которое можно принять в качестве базового. В расчете, модифицированном с учетом условия  $K = 2$  при  $t = t_m$  по описанной выше схеме (случай {2}), диаметр нанотрубок уменьшается не более, чем на 10–15%. Для полуколичественных выводов это несущественно.

### АНАЛИЗ УСТАНОВИВШЕГОСЯ РОСТА НАНОТРУБОК МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Важный результат проведенного нами расчета состоит в следующем. В предложенной интерпретации зарождения нанотрубок из островков размером  $g_m$  в модели не остается, на первый взгляд, места для пучков нанотрубок – общеизвестного экспериментального объекта. Однако это место естественным образом выявляется при попытке описать установившийся рост нанотрубок – на уровне выделения отдельных атомов углерода из пересыщенной КЧ.

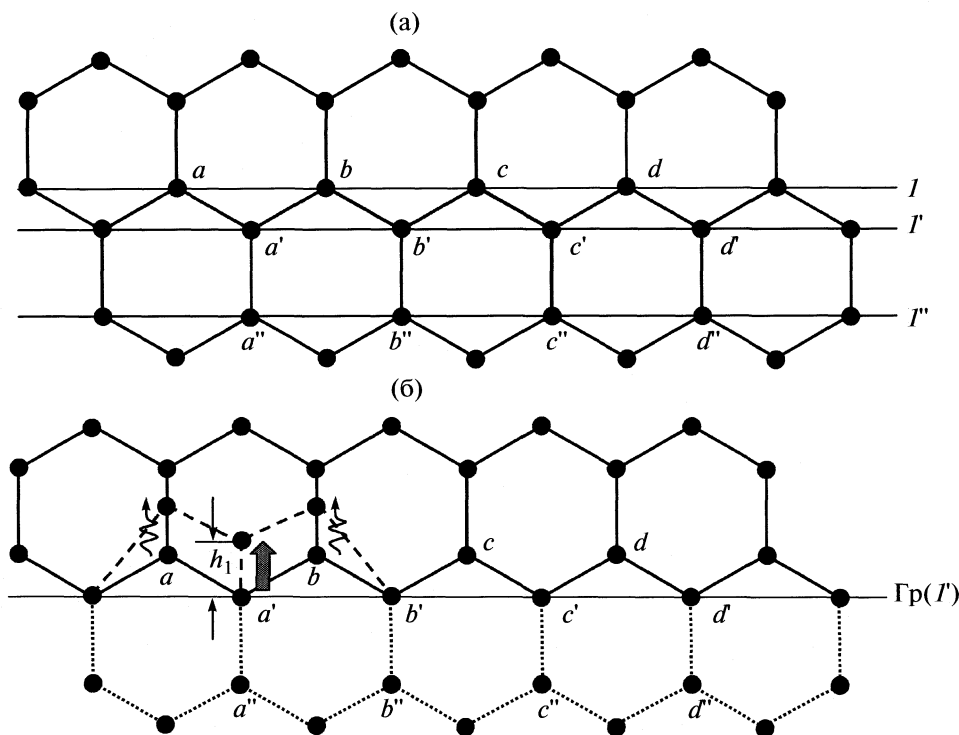
Будем для определенности рассматривать нанотрубки типа zigzag (рис. 2). Будем фиксировать выделение очередного яруса нанотрубки в мо-

мент, когда атомы углерода, первоначально занимавшие положения  $a, b, c, d$  на границе  $\Gamma$  каталитической частицы (первоначально – плоскость 1 на рис. 4а) уходят вверх, на их место приходят атомы  $a'', b'', c'', d''$ , а сама граница  $\Gamma$  перемещается в положение  $\Gamma'$ . Очевидный промежуточный этап состоит в том, что на границу  $\Gamma$  выдвигаются атомы углерода  $a', b', c', d'$ .

Естественно полагать, что реакции, переводящие границу  $\Gamma$  из положения по линии  $a, b, c, d$  на линию  $a', b', c', d'$  и далее – на  $a'', b'', c'', d''$ , происходят не одновременно, а последовательно. При этом вся конфигурация нанотрубки в области ее основания заметно искажена (рис. 2). Искажение в основном затрагивает валентные углы, в меньшей степени – расстояния между атомами. Естественный путь минимизировать энергию искажений – отклонение нанотрубки от нормали к поверхности КЧ. При выделении каждого последующего атома такое отклонение воспроизводится (пока полностью не выделится новый ярус гексагонов), но направление отклонения нанотрубки от нормали к КЧ меняется.

Раскачивание нанотрубок в ходе их роста, по видимому, наблюдалось в эксперименте [18, 19], и подтверждается численным моделированием. Его детали описаны в приложении. Рассчитывается характерная амплитуда  $\Phi$  угла отклонения нанотрубки от нормали к границе  $\Gamma$  в зависимости от диаметра нанотрубки. Динамика изменения угла зависит и от температуры, но такой зависимостью в рамках точности рассмотрения мы пренебрегали. Конец каждой из растущих нанотрубок описывает весьма сложную траекторию с большой амплитудой. При пересечении этих траекторий (например, для нанотрубок 1 и 2 на рис. 5) ВдВ-связи выстраивают нанотрубки параллельно друг другу (встречные стрелки). Такое выстраивание обеспечивается тем, что основания нанотрубок могут перемещаться по поверхности жидкой КЧ. Диаметр пучка, формирующегося из пересекающихся нанотрубок, соответствует диаметру плотной или почти плотной конфигурации, сшитой из данного количества нанотрубок, т.е.  $N_{\text{остр}}$ . При максимально плотной упаковке доля  $\eta$  площади поперечного сечения нанотрубок по отношению ко всей занимаемой ими площади составляет  $\sim (\pi/2\sqrt{3})(D_{\text{НТ}}/(D_{\text{НТ}} + h))^2$ , а диаметр пучка –  $2D_{\text{КЧ}}(\eta N_{\text{остр}})^{1/2}$ .

Так как вероятность пересечения нанотрубок обратно пропорциональна  $N_{\text{остр}}$ , а  $N_{\text{остр}}$  снижается с ростом температуры (рис. 3в), большие температуры отвечают индивидуальным ОНТ, меньшие – их пучкам. Кривая 1 на рис. 6 разделяет эти области: правее кривой 1 индивидуальные ОНТ не пересекаются друг с другом (и это исключает образование пучков), левее кривой 1 – объединяются в пучки. Положение кривой 1 примерно отвечает

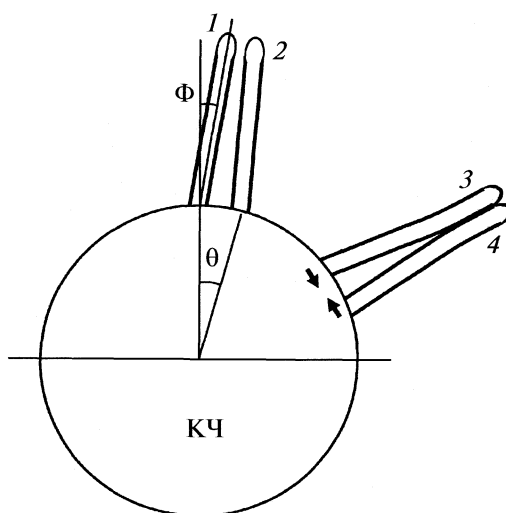


**Рис. 4.** Развертка нескольких ярусов гексагонов, прилегающих к границе (Gr) каталитической частицы; а – переход Gr из положения *I* последовательно в положения *I'* и *I''*; б – выдвигание атома *a'* из КЧ; положение всех атомов выше Gr оптимизируется по всем трем координатам; атомы на Gr – по положению в этой плоскости; атом *a'* – при заданной высоте  $h_1$  над Gr.

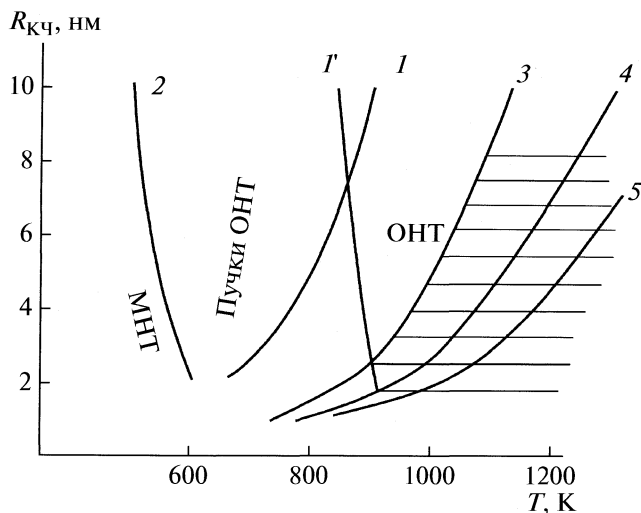
условию  $N_i \approx 40-50$  применительно к КЧ, наполовину утопленной в поре подложки и вдвое больше для свободной КЧ. Такая оценка следует из значения угла  $\Phi \sim 10-15^\circ$ , полученного в расчете роста индивидуальной ОНТ, и естественного условия непересечения нанотрубок:  $2\Phi < \theta$ , приведенного к виду  $N_{\text{остр}} < (2\pi/3^{1/2})/\Phi^2$  ( $\theta$  – характерное угловое расстояние между нанотрубками, например, трубками 1 и 2 на рис. 5).

Пучков не возникает и в том случае, когда рост уже возникшей нанотрубки выгоднее, нежели зарождение новой нанотрубки из другого островка. Тогда единственная нанотрубка (или небольшая группа нанотрубок, возникших с самого начала) и будет расти. Диаметр нанотрубки, необходимый для такого развития событий, определяется соотношением двух факторов: частичным “расслаблением” напряженных валентных углов при переходе от островка к шапочке (от островка 1 к шапочке 2 на рис. 1) и необходимостью разрыва ВдВ-связей “островок – КЧ” при том же переходе. Моделирование методом АМ1 пакета Нурег-Смет показывает, что такая ситуация реализуется при диаметре островков  $D_{\text{остр}} = D_{\text{НТ}} \geq 1.7 \text{ \AA}$ , отвечающем достаточно высокой температуре. Кривая *I'* на рис. 6 определяет такую температуру в зависимости от размера КЧ.

Таким образом, объединение областей правее кривой *I'* и кривой *I* (описанной выше) соответствует возникновению множества индивидуальных нанотрубок, область левее этих кривых –



**Рис. 5.** “Качение” нанотрубки относительно нормали к поверхности КЧ (трубка 1) и возможный механизм объединения нанотрубок в пучок (на примере нанотрубок 3 и 4).



**Рис. 6.** Области существования УНТ и их пучков. Область левее кривой 1 определяется касанием возникающих индивидуальных ОНТ между собой; область правее кривой 1' – рост единственной ОНТ из группы островков; кривые 3, 4 и 5 – линии  $N_{\text{остр}} = 5, 2$  и 1 соответственно. Горизонтальная штриховка – область сравнительно “мягких” условий для выращивания нанотрубок по схеме “одна КЧ  $\rightarrow$  одна нанотрубка”.

пучков. Со стороны низких температур область пучков ОНТ граничит с областью многостенных нанотрубок. Механизм появления этой границы описан выше.

Диаграмма на рис. 6 очень близка к аналогичной диаграмме на рис. 2 в нашей работе [7], но смысл линии 1–1' (правая граница области пучков на рис. 6) теперь несколько иной; линия эта связана с предложенным нами механизмом формирования пучков нанотрубок. Принципиально вид диаграммы не меняется. Интересно, что малостенным нанотрубкам на диаграмме находится место в области и высоких, и низких температур, как это и наблюдается в эксперименте [20]. В области высоких температур возможность роста двух–четырёхстенных нанотрубок вытекает из отмеченной выше немонотонности кривых  $D_{\text{НТ}}(T)$  на достаточно больших КЧ (рис. 3б, кривая 4): максимум или максимальное значение на кривой  $D_{\text{НТ}}(T)$  может соответствовать числу слоев, большему 1, но не превышающему (2–4). Так, для кривой 4 максимальное значение  $D_{\text{НТ}}(T)$  при  $T \sim 1400$  К составляет  $\sim 70$ , т.е. отвечает четырехстенной нанотрубке.

В области низких температур малостенные нанотрубки являются представителями класса многостенных нанотрубок. Температурный диапазон появления трубки с заданным числом стенок должен определяться из кривой, аналогичной кривой 1 на рис. 3б и рассчитанной с заданными параметрами катализатора.

Практическое значение диаграммы рис. 6 состоит в том, что она указывает на области получе-

ния нанотрубок того или иного необходимого качества. Например, для регулярного выращивания сверхдлинных [21–23] нанотрубок, т.е. нанотрубок длиной в 1 см и более, необходимо, как минимум, исключить рост нескольких УНТ с одной каталитической частицы. Это условие можно надежно обеспечить, выбрав очень малую КЧ или очень высокую температуру (правее кривой 5 на рис. 6) – так, что из КЧ зародится всего один островок. Однако возможен и более мягкий вариант, допускающий образование весьма малого числа островков – не более 5–6 (правее кривой 3), и одновременно такую температуру, что из этих островков будет расти единственная нанотрубка (т.е. правее кривой 1'). Пересечение областей правее кривой 3 и кривой 1' показано на рис. 6 горизонтальной штриховкой.

Как следует из рис. 3, из всех варьируемых параметров наиболее сильно на размер нанотрубок влияет разность  $\Delta E_a$ . В то же время характерные температуры, определяющие соотношение кривых 1–1', 2 и т.д. на рис. 6, зависят от этого параметра не очень сильно. Меняется лишь наклон этих кривых.

Таким образом, вероятный механизм объединения одностенных и малостенных нанотрубок в пучки – колебания осей нанотрубок относительно среднего направления их роста и связанное с такими колебаниями пересечение нанотрубок. Причины колебаний связаны с искажением валентных углов в нанотрубке при выделении очередного атома углерода из пересыщенной углеродом каталитической частицы. Условия, отвечающие малой вероятности пересечения индивидуальных нанотрубок и соответственно зарождения пучков, достигаются при числе островков – зародышей нанотрубки  $N_{\text{остр}} \approx 40$ –50. Диаграмма областей существования нанотрубок и их пучков примерно соответствует данным эксперимента: граница раздела многостенные нанотрубки – пучки одностенных нанотрубок располагается со стороны низких температур и индивидуальные ОНТ – пучки – со стороны высоких температур. Диаграмма позволяет указать условия эксперимента, необходимые для получения того или иного вида нанотрубок, например, условий роста нанотрубок по схеме “одна каталитическая частица – одна нанотрубка”.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Наиболее сильные напряжения валентных углов наблюдаются на стадии перемещения границы  $\Gamma$  из положения  $a'-b'-c'-d'$  в положение  $a''-b''-c''-d''$  (рис. 4а). На первом шаге этой стадии атом  $a'$  перемещается в положение, указанное жирной стрелкой, а атом  $a''$  приходит на его место. При этом связи атома  $a'$  с двумя атомами катализатора разрушаются, и эти связи переносятся на атом  $a''$ . На втором шаге перемещаются атомы

$b'$ ,  $b''$ , на третьем —  $c'$ ,  $c''$  и т.д. На каждом шаге положения всех атомов, вышедших за пределы границы  $\Gamma$ , должны быть оптимизированы по положению в пространстве, положения атомов углерода и катализатора на границе  $\Gamma$  — по положению в этой плоскости.

Такая оптимизация проводилась с использованием брэннеровского потенциала [24] между углеродными атомами. Начальное приближение получалось в рамках пакета HyperChem с помощью метода РМЗ следующим образом. В ОНТ, уже оптимизированной этим методом, условно выбиралась секущая плоскость, отождествляемая с границей  $\Gamma$  в положении  $\Gamma'$  на рис. 4а. Атом  $a'$  выдвигался в новую позицию на заданную высоту  $h_1$  над этой плоскостью. Затем конфигурация оптимизировалась по положению всех атомов над плоскостью  $\Gamma$ , кроме атома  $a'$  (например, на рис. 4б условно показаны волнистыми стрелками переходы в новые положения для атомов  $a$  и  $b$ ). Затем та же процедура выдвигания в новое положение над границей  $\Gamma$  производилась с атомом  $b'$  и т.д. Потенциальная кривая, отвечающая выдвиганию атома  $a'$ , строилась как зависимость энергии связи в расчете на атом от величины  $h_1$ . Кривая, отвечающая выдвиганию атома  $b'$  — от высоты  $h_2$  выдвигания атома  $b'$  и т.д. Последовательность таких потенциальных кривых естественным образом трансформируется в потенциальную кривую как функцию от числа шагов. Аналогичная зависимость строилась для угла  $\Phi$ . Характерное значение  $\Phi$  в широком диапазоне диаметров нанотрубки составляет 10–15°.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
2. Фисенко С.П., Боровик Ф.Н. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 4. С. 27.
3. Фисенко С.П., Боровик Ф.Н. // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 2. С. 83.
4. Алексеев Н.И. // Там же. 2004. Т. 74. № 9. С. 63.
5. Алексеев Н.И. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 8. С. 1518.
6. Алексеев Н.И. // Там же. 2006. Т. 48. № 8. С. 1527.
7. Alekseyev N.I., Charykov N.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 13. P. 27.
8. Liu B.C., Liang Qi, Tang S.H. et al. // Chinese Chem. Lett. 2000. V. 11. P. 1031.
9. Hao Y., Qunfeng Z., Fei W. et al. // Carbon. 2003. V. 41. P. 2855.
10. Елецкий А.В. // УФН. 1997. Т. 167. Вып. 9. С. 945.
11. Куни Ф.М.. Проблемы кинетики конденсации. Препринт ИТФ АН УССР-83-79-Р. Киев, 1983. 26 с.
12. Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. // ТВТ. 1983. Т. 21. № 5. С. 982.
13. <http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/hyperchm.ru.html>.
14. Jost O., Gorbunov A., Liu X. et al. // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2004. V. 4. № 4. P. 433.
15. Bando S., Asaka S., Saito Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 3779.
16. Hinkov I., Grand J., Lamy de La Chapelle M. et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 4. P. 2029.
17. Zhang L., Balzano L., Resasco D. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 14375.
18. Yap Y.K., Menda J., Vanga L.K. et al. // Materials Research Society Symposia Proceedings. 2004. V. 821. P3.7.1. <http://idea.library.drexel.edu/handle/1860/1156>.
19. Yoshida H., Uchiyama T., Takeda S. // J. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. L917.
20. Hiraoka T., Kawakubo T., Kimura J. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 382. P. 679.
21. Huang L., White B., Sfeir M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 11103.
22. Zheng L.X., O'Connell M.J., Doorn S.K. et al. // Nature. 2004. V. 3. P. 673.
23. Huang S., Woodson M., Smalley R., Lie J. // NanoLetters. 2004. V. 4. Iss. 6. P. 1025.
24. Brenner D.W. // Phys. Rev. B. 1990. V. B42. P. 9458.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.65

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХДЛИННЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2010 г. Н. И. Алексеев\*, \*\*, В. Д. Гончаров\*\*\*, Н. А. Чарыков\*\*

\* Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург  
E-mail: [aleks@mail.ioffe.ru](mailto:aleks@mail.ioffe.ru), [NIAlakseyev@ilip.ru](mailto:NIAlakseyev@ilip.ru)

\*\* ЗАО “Инновации ленинградских институтов и предприятий”, Санкт-Петербург

\*\*\* Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 21.04.2009 г.

Разработаны теоретические основы технологии синтеза сверхдлинных углеродных нанотрубок, т.е. нанотрубок длиной в единицы и десятки см, перспективных для использования в качестве носителей катализатора, сверхпрочных кабелей, микромеханических активаторов, компонентов электродов, композитных материалов и т.д. Показано, что для получения сверхдлинных нанотрубок оптимальной является CVD-технология (CVD – chemical vapor deposition) с использованием ряда дополнительных условий: размещения наночастиц катализатора на заданном и контролируемом расстоянии друг от друга, электромагнитного разогрева подложки, выбора газофазного углеродного носителя. Намечены технические способы достижения этих условий.

Одно из направлений развития технологии углеродных нанотрубок (УНТ) – получение сверхдлинных нанотрубок, т.е. нанотрубок сантиметровой длины и в перспективе – длиной в десятки сантиметров. Для определенности далее будем рассматривать сверхдлинные малостенные нанотрубки (СДМНТ), т.е. одностенные нанотрубки (ОНТ) или нанотрубки с числом графеновых слоев 2–4. Именно такие нанотрубки при оптимальных условиях их производства могут расти наиболее быстро, с одной стороны [1–3], с другой – формировать жгуты (или “пряжу”) с уникальными прочностными характеристиками, если отдельные нанотрубки в жгуте не имеют существенных структурных дефектов.

Вообще говоря, получение жгутов из нанотрубок, а также включение их в состав композитных полимерных нитей – известный результат [4–7]. Однако состоит такой жгут из коротких нанотрубок, и характеристики его не выше, чем у материала аналогичного назначения, но получаемого более простым способом. Применительно к СДМНТ будем называть жгутом совокупность нанотрубок, переплетенных в структуру типа каната либо параллельно сведенных между собой после их получения; в отличие от пучка нанотрубок, число вандер-ваальсовых (ВдВ) связей между нанотрубками в жгуте может быть меньше максимального (т.е. в отличие от пучка, в жгуте между нанотрубками могут быть “пустоты”). При этом жгут должен состоять из цельных нанотрубок, т.е. каждая нанотрубка, начинающаяся на одном из концов жгута, должна выходить из другого конца жгута.

Обзор методов получения малостенных нанотрубок (необходимого компонента жгута) дан в [8], причем в основном исследованы УНТ длиной не более десятых долей мм. Как видно из дальнейшего, это ограничение по длине принципиально и может преодолеваться лишь за счет специальной технологии подготовки катализатора и параметров газовой смеси.

Получение длинных ОНТ длиной 4 см описано в [1–3], причем методики авторов [1, 2] и [3] различались. В [1, 2] СДМНТ получались в рамках традиционной техники CVD (chemical vapor deposition), т.е. метода, связанного с пиролизом газофазного углеродного носителя на поверхности каталитических частиц (КЧ), расположенных на подложке. Так, в [2] область нанесения КЧ на подложку представляла узкую полосу, расположенную перпендикулярно потоку газа и создаваемую с помощью маски. Нанотрубки росли из КЧ кобальта размером в единицы нм, изгибались на некотором расстоянии от подложки в направлении потока газа и отслеживали далее это направление. Механизм роста нанотрубок (как это и бывает при росте ОНТ в неизменных условиях на подложке), был корневым [9, 10], т.е. растущая вершина нанотрубки была свободна от КЧ.

Напротив, в [3] СДМНТ получали с помощью технологии быстрого нагревания (“fast heating”), при которой подложку с КЧ быстро вносили в горячий газ. При этом пересыщение КЧ углеродом оказывалось выше со стороны еще холодной подложки, нежели со стороны горячего газа. Поэтому зародыш нанотрубки возникал именно между КЧ и подложкой. Частица “отскакивала” от под-



ложки вместе с растущим концом нанотрубки и увлеклась потоком газа. Реализовывалась ситуация вершинного роста.

Общим в обоих вариантах получения СДМНТ было то, что трубки зарождались на КЧ, формировали “лес” нанотрубок “обычной” длины (доли мм), и затем из этого леса “вырывались” отдельные СДМНТ, расположенные на стихийно формирующемся расстоянии (~1 мм) друг от друга. Очевидно, что такая методика не может быть основой для серьезной технологии, которая должна включать в качестве исходного шага регулярный и контролируемый рост нанотрубок на заданном расстоянии друг от друга. Теоретическому анализу условий такого роста и посвящена настоящая работа.

Наиболее очевидная причина ограничения длины нанотрубок – отравление катализатора продуктами пиролиза углеродного носителя, которое может быть сведено к минимуму выбором носителя. Эксперименты по выращиванию малостенных нанотрубок CVD-методом показали, что носителем, оптимальным с этой точки зрения, являются пары спирта (предпочтительнее – этанола). CVD-технология с использованием спирта (AC-CVD – alcohol CVD) прошла путь от неориентированных ОНТ на цеолитовом носителе катализатора в [11, 12] до высокого (до 10–20 мкм) ориентированного леса ОНТ на кварцевой подложке [13, 14]. Существенно, что в специально созданных условиях роста СДМНТ, хотя бы в минимальном количестве, методом ACCVD, авторы работ [1–3] не отмечали кризиса роста нанотрубок на изучаемых временах CVD-процесса (до 4 ч). Исходя из этого, при использовании паров спирта можно предполагать рост нанотрубок и на временах, необходимых для получения длины в 10–15 см.

Резкое замедление отравления катализатора в ACCVD связывается с образованием ионов  $\text{OH}^-$  при пиролизе [9]. Это ведёт к интенсивному окислению аморфного углерода – основному фактору отравления, и переходу углерода в газовую фазу. Единственный результат по получению длинных (~1 мм) малостенных УНТ из неспиртового носителя описан в [15], где при использовании этилена с добавлением паров воды получались двухстенные нанотрубки.

Возможные более тонкие причины ограничения роста нанотрубок обозначены в работе [13], где был получен “лес” ОНТ высокого качества длиной ~0.2 мм из КЧ размером ~5 нм на кварцевой подложке; в качестве носителя углерода использовались пары этанола. Время роста составляло ~0.5 ч. На больших временах рост нанотрубок прекращался и даже наблюдалась его регрессия. Авторы приводят в качестве возможных причин регрессии: а) недостаток базового вакуума в системе; при этом возможно натекание кислорода, и нанотрубки частично окисляются; б) ухудше-

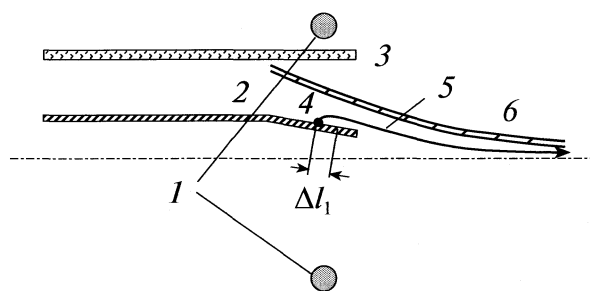


Рис. 1. Сечение CVD-реактора с индукционным нагревом плоскостью, проходящей через ось реактора; 1 – сечение витка индуктора, 2 – подложка в форме усеченного конуса с нанесенными на нее КЧ, 3 – кварцевый CVD-реактор, 4 – каталитическая частица, 5 – нанотрубка, 6 – стенки сопла.

ние притока носителя углерода к катализатору вследствие того, что “лес” нанотрубок становится слишком “густым”; в) ухудшение оттока продуктов реакции, необходимого для смещения равновесия в сторону прямой реакции пиролиза (окрестность КЧ оказывается “слишком равновесной”). Два последних фактора тесно связаны с корневым механизмом роста одностенных и малостенных нанотрубок на фиксированной подложке.

Естественный путь преодоления всех этих причин состоит в обеспечении условий, при которых: из каждой КЧ возникала бы только одна малостенная нанотрубка; КЧ находились бы на большом расстоянии друг от друга и возникающие на них трубки были одинаково ориентированы. Дополнительная возможность возникает при использовании импульсно-ступенчатого роста нанотрубок; эта возможность обсуждается ниже.

Чтобы добиться схемы роста “одна КЧ → одна нанотрубка”, должен быть последовательно исключен рост пучков или нескольких индивидуальных нанотрубок (пусть и не связанных в пучок) на каждой КЧ. Условия, при которых это достигается, определяются из построенной нами теории зарождения и роста нанотрубок из свободных КЧ или КЧ в порах носителя катализатора на фиксированной подложке [10, 16–21]. Зародыш нанотрубки в нашей модели представляет собой фрагмент фуллереноподобной поверхности (“островок”) на поверхности КЧ, пересыщенной углеродом (рис. 1а в [21]). Центральная часть островка связана с атомами в КЧ силами ВдВ. Атомы на краю островка, связанные лишь с двумя соседними атомами углерода, соединены химически с одним или двумя атомами металла из КЧ (рис. 1б в [21]); они были названы нами радикалами. Предпосылки выбора именно такого вида зародыша нанотрубки обсуждаются нами в [20].

В ходе зародышеобразования на поверхности КЧ возникает множество островков. Их рост рассматривается нами как последовательность хи-

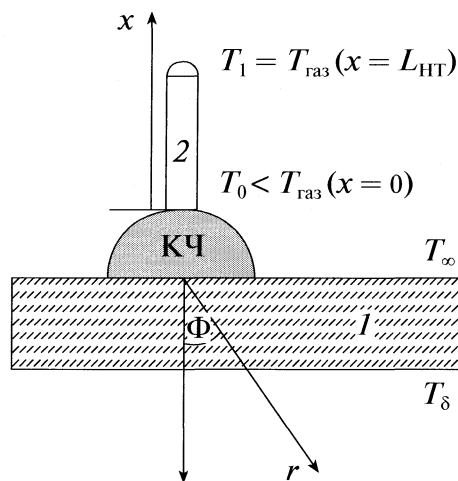


Рис. 2. Подложка (1), каталитическая частица (КЧ) и нанотрубка (2);  $T_0$  – температура на границе КЧ с основанием нанотрубки.

мических реакций; в ходе этих реакций связи радикалов с атомами металла из КЧ разрушаются и заменяются связями с атомами углерода той же частицы. Эти атомы углерода извлекается из КЧ и встраиваются в островок. При этом формируются гексагональные и пентагональные ячейки. Как только число последних достигает шести, возможны отрыв центральной части островка (поверхность 1, рис. 1а в [21]) от поверхности КЧ и превращение ее в шапочку “фуллерена”, а островок – в нанотрубку. Нанотрубка может быть одностенной (поверхность 2 на том же рисунке) или многостенной, в зависимости от того, что дает больший выигрыш в энергии Гиббса в расчете на один атом углерода: выделение одной стенки или выделение также и последующих стенок, связанных с предыдущими ВдВ-силами; самая внутренняя стенка в такой конструкции связана ВдВ-силами и с КЧ, и с более внешней стенкой, включая ее шапочку (так, на рис. 1а в [21] показана двухстенная нанотрубка ДНТ с шапочками 3 и 4).

Количество возникающих островков, максимальное пересыщение, достигаемое в ходе их нуклеации, и размер формирующихся из таких островков нанотрубок рассчитаны в [20, 21]. Нуклеация считалась изотермической, так как тепловые эффекты задачи “стираются” за счет высокой теплопроводности подложки  $\kappa_{\text{подл}}$  и малого размера КЧ на временах порядка  $\rho_{\text{подл}} D_{\text{КЧ}}^2 C_{\text{подл}} / 4\kappa_{\text{подл}} \sim 10^{-13}$  с ( $\rho_{\text{подл}}$  и  $C_{\text{подл}}$  – плотность и теплоемкость подложки или носителя катализатора на ней).

Итогом расчета стала качественная диаграмма областей существования индивидуальных многостенных нанотрубок – пучков нанотрубок – индивидуальных одностенных и малостенных нанотрубок (рис. 6 в [21]). Суть показанных на диа-

грамме границ такова. Граница 1 между областями “ОНТ” и “пучки нанотрубок” определяется условием, что левее этой границы зарождается очень много островков. Если они превращаются в нанотрубки, их “раскачивание” в процессе роста с высокой вероятностью ведет к сшиванию нанотрубок в пучки [21].

Положение правее кривой 1' позволяет исключить рост пучков за счет другого механизма. Он реализуется, если рост уже возникшей нанотрубки выгоднее, чем зарождение новой нанотрубки из другого островка. В этом случае единственная нанотрубка (или небольшая группа нанотрубок, возникших с самого начала) и будет расти. Необходимый для этого диаметр трубки определяется соотношением двух факторов: частичным “расслаблением” напряженных валентных углов при переходе от островка к шапочке (от островка 1 к шапочке 2 на рис. 1а в [21]) и необходимостью разрыва ВдВ-связей “островок – КЧ” при том же переходе. В случае КЧ большого диаметра разрывать ВдВ-связи сложнее, и множество островков сразу же порождает множество нанотрубок.

Моделирование методом АМ1 пакета Nureg-Chem [22] показывает, что такой вариант роста реализуется при диаметре островков  $D_{\text{остр}}$  (он же при этом тождественно равен диаметру нанотрубки  $D_{\text{НТ}} \equiv 2r_{\text{НТ}}) \geq 1.7 \text{ \AA}$ , отвечающем достаточно высокой температуре. Кривая 1' на рис. 6 в [21] определяет такую температуру в зависимости от размера КЧ.

В объединении областей правее кривой 1 и правее кривой 1' реализуются, вообще говоря, и одностенные, и малостенные нанотрубки. Более подробно этот вопрос рассмотрен в [21]. Для синтеза СДМНТ существенно лишь, чтобы из данной КЧ возникла обязательно одна нанотрубка (неважно – одностенная или малостенная). Для этого можно выбрать очень малую КЧ или очень высокую температуру – правее кривой 5, отвечающей числу островков  $N_{\text{остр}} = 1$ . Однако возможен и более мягкий вариант, допускающий малое число островков – не более 5–6, т.е. правее кривой 3, и одновременно – такую температуру, что из этих островков будет расти единственная нанотрубка (т.е. правее кривой 1'). Пересечение областей правее кривой 3 и кривой 1' показано на рис. 6 в [21] горизонтальной штриховкой.

Следующее условие роста СДМНТ – размещение КЧ на поверхности подложки на достаточно большом расстоянии друг от друга. Минимальное расстояние определяется необходимостью устранить механизмы взаимовлияния каталитических частиц во время роста нанотрубки. У такой задачи есть два аспекта: химический и теплофизический. Теплофизический аспект, как показывает данная выше оценка нестационарных тепловых эффектов, несуществен. Тот же результат, как показано

в приложении 1, получается и при стационарной оценке изменения температуры КЧ. С другой стороны, как показано в том же приложении 1, вследствие огромной теплопроводности нанотрубки ( $\kappa_{\text{НТ}} \approx 30 \text{ Вт}/(\text{см К})$ ) ее температура может отличаться от температуры газа лишь в малой окрестности подложки  $\sim (\kappa_{\text{НТ}} r_{\text{НТ}} / n_{\text{газ}} v_T)^{1/2}$  ( $n_{\text{газ}}$  и  $v_T$  — концентрации и тепловая скорость частиц газа). Это обстоятельство дает возможность импульсного воздействия на подложку (см. ниже).

Химический аспект состоит в том, что изменение состава газовой смеси в результате пиролиза на одной из КЧ не должно влиять на кинетику пиролиза для частицы, расположенной ниже по потоку газа. Для этого должны как минимум, выполняться следующие два условия.

а) Вблизи КЧ направленная скорость потока носителя углерода и газовой смеси должна быть отлична от нуля. Оценка характерной длины  $L_{\text{затух}}$  затухания такой скорости в результате отражения частиц от нанотрубок диаметром  $D_{\text{НТ}}$ , расположенных на характерном расстоянии  $D_1$  друг от друга, дает  $L_{\text{затух}} \sim 3D_1^2/D_{\text{НТ}}$ . Отсюда следует: поток не теряет своей скорости на длине  $L_{\text{затух}} \sim 1 \text{ см}$ , если

$$D_1 = (D_{\text{НТ}} L_{\text{затух}} / 3)^{1/2} = 2 \text{ мкм}. \quad (1)$$

б) Газообразные продукты пиролиза должны эффективно отводиться от КЧ. Для получения оценки разобьем пространство внутри реактора на область внутри уже сформированного “леса” нанотрубок и область, внешнюю по отношению к ней. Из внешней области продукты быстро выносятся вместе с потоком газа; их плотность там можно положить нулевой. В качестве параметра, определяющего неравновесность пиролиза, естественно выбрать отношение скорости отвода продуктов к их концентрации, т.е.  $\psi = D_{\text{внутр}} N'_{\text{на_подл}} / N_{\text{на_подл}}$  с размерностью обратной длины ( $D_{\text{внутр}}$  — скорость диффузии атомов продукта внутри “леса” нанотрубок, которая может быть много меньше скорости диффузии вне области “леса”,  $N_{\text{на_подл}}$  и  $N'_{\text{на_подл}}$  — концентрация продуктов вблизи подложки и ее производная. Тогда, если скорость пиролиза  $\Gamma$  постоянна, величина  $N_{\text{на_подл}}$  определяется соотношением  $D_{\text{внутр}} N_{\text{на_подл}} / L_{\text{НТ}} = \Gamma$  и растет со временем. Отсюда, как легко видеть,  $\psi = D_{\text{внутр}} / L_{\text{НТ}}$ , т.е. падает обратно пропорционально длине нанотрубки. То же самое остается в силе и в предположении, что скорость  $\Gamma$  сама пропорциональна  $\psi$ :

$$\Gamma = \beta N'_{\text{на_подл}} / N_{\text{на_подл}}. \quad (2)$$

Тогда, сопоставляя (2) с естественным граничным условием на подложке:

$$\Gamma = D_{\text{внутр}} N'_{\text{на_подл}}, \quad (3)$$

легко получить, что  $N_{\text{на_подл}} = \text{const}$ ,  $\psi \sim 1/L_{\text{НТ}}$ , т.е. тот же самый результат. Отсюда следует, что при

некотором  $\psi = \psi_{\text{крит}}$  рост нанотрубок прекращается. Это не так, если величина  $D_{\text{внутр}}$  близка к “обычному” коэффициенту диффузии  $D$ . Для этого расстояние между УНТ должно превышать длину свободного пробега в газовой смеси, определяемую его давлением  $p_{\text{газ}}$  (Торр), температурой  $T$  (К) и характерным сечением  $\sigma$  ( $\text{см}^2$ ) столкновения частиц смеси между собой:

$$D_1, \text{ см} > (T/\sigma p_{\text{газ}}) \times 10^{-19}. \quad (4)$$

При  $p_{\text{газ}} = 100 \text{ Торр}$  и  $\sigma = 10^{-15} \text{ см}^2$ :  $D_1 > D_1^{(0)} = 10 \text{ мкм}$ . Это условие — более жесткое, чем (1):  $D_1^{(0)}$  существенно превышает расстояние, на котором размещаются КЧ, если формировать их из сплошной пленки металлического катализатора, нанесенного на подложку каким бы то ни было известным способом.

Таким образом, к условию на диаметр КЧ:  $D_{\text{КЧ}} < 3\text{--}5 \text{ нм}$ , добавляется необходимость технологии, при которой на подложку наносятся и сразу располагаются на необходимом расстоянии (4) друг от друга островки пленки малой толщины и диаметра. По-видимому, единственной такой технологией является напыление через перфорирующую маску с размерами отверстий не более 20 нм. При этом толщина пленки катализатора должна составлять не более 1 нм.

Существенно, что в работах по получению СД-МНТ пары спирта разбавлялись в смеси  $\text{Ag}/\text{H}_2$  при весьма высоком ее давлении. Это связано с тем, что, в соответствии с (4), с ростом давления необходимое расстояние между УНТ уменьшается. Поэтому допустимо и более густое расположение КЧ, что проще технически. Однако высокое давление не должно полностью соответствовать спирту, выделяющему при пиролизе кислород и способному окислять нанотрубки [17]. По-видимому, парциальное давление спирта должно быть таким же, как в экспериментах по получению УНТ без инертного газа (до 10–20 Торр [17–20]).

Важной стороной технологии является выбор нагревателя и геометрии подложки. На рис. 1 показана схема нанесения катализатора на подложку из тонкостенного полого проводящего цилиндра или усеченного конуса из тугоплавкого металла, представляющаяся двум возможностям разогрева подложки — излучением нагревательного элемента (как в стандартном CVD-методе при размещении подложки в вакуумной муфельной печи) и высокочастотным электромагнитным (ЭМ) излучением. В последнем случае вся система находится в кварцевом реакторе, размещенном внутри источника излучения. Источником может быть СВЧ-индуктор или сфокусированный лазер.

Помимо большей экономичности и способности обеспечить быстрое изменение температуры

катализатора до требуемой величины, ЭМ-нагрев дает ряд преимуществ именно для технологии получения СДМНТ. Будем для определенности рассматривать случай индуктора. В этом случае можно обеспечить температуру подложки  $\sim 1300$  К при толщине цилиндрической молибденовой подложки  $\delta = 0.5$  мм, если выделять в ее объеме плотность мощности  $w = \sigma_{CT} T^4 / \delta \sim 350$  Вт/см<sup>3</sup> ( $\sigma_{CT}$  – постоянная Стефана–Больцмана). Эта цифра отвечает источнику частотой 440 кГц и мощностью в несколько киловатт. Характерная глубина выделения этой мощности  $L_\omega$  (скин-слой) составляет  $\sim 0.1$  мм [23], что лишь в 5 раз меньше  $\delta$  (обычно в практике индукционного нагрева принимается чуть более жесткое условие  $L_\omega / \delta < 3$ ). Реально это потребует лишь незначительного увеличения мощности  $w$ . Одномерная оценка характерной полудлины выделения этой мощности вдоль образующей подложки при размещении вблизи нее единственного витка индуктора дает  $\Delta l \sim 1$  см. Именно вариант с единственным витком оптимален для получения СДМНТ.

Действительно, обязательным элементом технологии должно быть отделение “корней” нанотрубок от подложки. Его можно достичь быстрым увеличением напряжения, подаваемого от индуктора, вызванным им ростом температуры скин-слоя, и ускорением окисления нанотрубок в области подложки. Необходимый для такого окисления кислород всегда образуется при пиролизе паров спирта.

Оценки, данные в приложении 2, показывают, что масштаб относительного изменения температуры за время  $t$  длительности импульса дополнительной мощности  $w - w_0$  оценивается величиной

$$\left(\frac{\delta T}{T}\right)_0 = \frac{(w - w_0 \delta / L_\omega) L_\omega (\pi t)^{1/2}}{T_0 (\rho C \kappa)_{\text{полл}}^{1/2}}$$

При этом  $t$  не должно превышать времени  $t_y$  установления стационарного теплового потока от скин-слоя к подложке. При величине  $\delta = 3 \times 10^{-2}$  см, удовлетворяющей условию  $L_\omega / \delta < 3$ ,  $t_y \sim 2 \rho_{\text{полл}} C_{\text{полл}} / \kappa_{\text{полл}}$  и для молибдена не превышает  $10^{-2}$  с, а величина  $\delta T / T_0 < 0.002$ . Этого явно мало. Однако при увеличении длительности импульса и переходе от разогрева скин-слоя к разогреву всей глубины подложки необходимое увеличение температуры достигается. Дополнительная мощность составляет в этом случае  $\delta w / w_0 \sim 4 \delta T / T_0 \sim 2$ , а температура достигается за  $t_1 \sim \rho_{\text{полл}} C_{\text{полл}} \delta T / \delta w \sim 0.2$  с. С другой стороны, относительное изменение температуры в нанотрубке, тянущейся вдоль подложки, оценивается как  $(\delta T / T)_0$  ( $\Delta l / x$ ) и уже при  $x \sim 3$  см от начальной точки роста нанотрубки уменьшается в несколько раз. В силу этого процесс окисления локализован лишь в непосредственной близости от подложки.

Другая возможность ЭМ-нагрева связана с импульсным ростом нанотрубок. Импульсный нагрев и охлаждение подложки организуется так, чтобы образовавшееся при нагреве облако продуктов пиролиза успевало “рассасываться” за время охлаждения. Длительность импульса нагрева  $t_2$  не должна превышать времени накопления продуктов вблизи КЧ, определяемого скоростями прямой и обратной реакций и отводом продуктов за счет диффузии. Величина  $t_2$  и необходимая скорость роста нанотрубок в течение времени  $t_2$  определяются следующей оценкой. Если скорость прямой реакции пиролиза определяется множителем  $\beta$ , экспоненциально зависящим от  $T$ , и известно, что при медленном росте нанотрубок в “обычных” условиях CVD нанотрубка вырастает до критической длины  $l_1$  за время  $t_1$  при температуре  $T_1$ , то при включении импульсного нагрева на время

$$t_2 \sim l_1^2 / \pi D_{\text{внутр}}, \quad (5)$$

дополнительное приращение  $\Delta l = (l - l_1) / l_1$  ее длины легко оценить из решения уравнения диффузии с нулевым условием по концентрации на подложке до момента  $t = 0$  и постоянным при  $t > 0$ . Постоянство концентрации при  $t > 0$  получается из условий (2) и (3), справедливых, как и в стационарной задаче. Решение дает

$$(\partial N_{\text{на\_полл}} / \partial x) / N_{\text{на\_полл}} = (D_{\text{внутр}} \pi t)^{-1/2}. \quad (6)$$

Характерное время существования необходимой для роста УНТ неравновесности определяется условием  $\psi > \psi_{\text{крит}}$ , откуда вытекают время (5) и величина

$$\Delta l_1 / l_1 \sim (\beta_2 / \beta_1) (l_1^2 / \pi D_{\text{внутр}} t_1).$$

При типичных условиях пиролиза  $l_1^2 / \pi D_{\text{внутр}} t_1 < 10^{-4}$ . Соответственно для эффективного роста нанотрубок в течение времени  $t_2$  (когда справедливо условие  $\Delta l / l_1 \sim 1$ ) скорость роста должна быть выше типичной на 3–4 порядка, что может достигаться лишь за счет температуры подложки (1500–1700 К). Получение нанотрубок лазерным и дуговым методами за времена не выше  $10^{-3}$  с подтверждает возможность столь быстрого роста нанотрубок. Время паузы между двумя импульсами нагрева определяется скоростью отвода продуктов пиролиза. Практически его достаточно взять на порядок больше времени  $t_2$ .

В одной из возможных геометрий метода нанотрубки начинают расти с узкой области нанесения катализатора в виде ободка высотой  $\sim 1$  см на поверхности подложки в виде усеченного конуса (рис. 1). Нетрудно дать оценку для минимальной скорости газа, обеспечивающей загиб нанотрубок

в направлении потока газа на заданном расстоянии от подложки. Как следует из формулы

$$n_{\text{газ}}u_0 \approx 4.6E(D_{\text{НТ}}/L_{\text{НТ}})^3/m_{\text{газ}}v_T \quad (7)$$

(где  $E \sim 1$  ТПа – модуль Юнга нанотрубки;  $m_{\text{газ}}$  и  $v_T$  – масса и тепловая скорость частиц газовой смеси), обоснованной в приложение 3, при скорости потока  $u_0 \sim 10^{-2}$  см/с (плотность потока  $n_{\text{газ}}u_0 \sim 10^{14}$  см $^{-2}$  с $^{-1}$ ) нанотрубки полностью ориентируются вдоль подложки уже на расстоянии от нее  $\sim L_{\text{НТ}} = 1.5$  мм (при  $D_{\text{НТ}} = 3$  нм).

Важно, однако, что нанотрубки, растущие ниже по течению потока газа, необходимо загигать потоком на меньших расстояниях от подложки, чем расположенные выше – чтобы исключить их преждевременное пересечение. Для этого скорость газа, регулируемая поперечным сечением реактора, должна начать расти уже в области зарождения нанотрубок. Дальнейшая организация потока газа в CVD-реакторе позволяет сводить массив нанотрубок, выстроенных в одном направлении в прямой или закрученный жгут. Правда, этот аспект задачи относится скорее к области технических решений и выходит за рамки данного сообщения.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Оценка перепада температур вдоль нанотрубки и градиента температуры в начальной точке ее роста.

Изменение температуры КЧ определяется выделением энергии в КЧ в результате пиролиза и перехода атомов углерода в твердую фазу УНТ, с одной стороны, и потоками тепла от подложки, газа и УНТ, с другой. Расчет этих потоков требует расчета поля температур в подложке с хотя бы единственной КЧ (рис. 2). Будем исходить из баланса энергии в отсутствие КЧ:  $w = \sigma_{\text{СТ}}T_{\infty}^4/\delta$  и уравнения для поля температур в подложке

$$\kappa_{\text{подл}}\Delta T = -w \quad (8)$$

(где  $T_{\infty}$  – температура ее внешней поверхности в отсутствие КЧ).

Краевые условия имеют вид  $\kappa_{\text{подл}}\partial T/\partial x = \sigma_{\text{СТ}}T^4$  на внешней поверхности подложки и  $T = T_{\delta} = \text{const}$  на внутренней. Температура  $T_{\delta}$  связана с  $T_{\infty}$  соотношением

$$T_{\delta} = T_{\infty} + (\delta/\kappa_{\text{подл}})(\sigma T_{\infty}^4 - \delta w/2)$$

решением одномерного уравнения (8). Приближенное двумерное решение (8) можно найти, зада-

вая зависимость  $T$  от угла  $\Phi$  (рис. 2) в виде  $\partial^2 T/\partial \Phi^2 = \text{const} \approx -(2r/\pi\kappa_{\text{подл}})\sigma_{\text{СТ}}T^4$ , удовлетворяющем условиям:  $(\partial T/\partial \Phi)(\Phi = 0) = 0$ ;  $(\partial T/\partial \Phi)(\Phi = \pi/2) = -r\partial T/\partial x \approx -r/\kappa_{\text{подл}}\sigma_{\text{СТ}}T^4$ . Оно позволяет рассчитать поток энергии от подложки к КЧ. В безразмерных переменных  $t = (T - T_{\infty})/T_{\infty}$ ;  $t_0 = (T - T_{\infty})/T_{\infty}$ :

$$Q_{\text{подл} \rightarrow \text{КЧ}} = 2\pi r_{\text{КЧ}} \times \quad (9)$$

$$\times (|t_0|\kappa_{\text{подл}}T_{\infty}(\ln \delta/\kappa_{\text{КЧ}})^{-1} + \sigma T_{\infty}^4 r_{\text{КЧ}}/2).$$

Аналогичным образом легко рассчитать поток энергии к КЧ со стороны нанотрубки (или наоборот), решая уравнение переноса вдоль нанотрубки

$$\kappa_{\text{НТ}}T''\pi r_{\text{НТ}}^2 = 2\pi r_{\text{НТ}}\sigma_{\text{СТ}}T^4 + \pi r_{\text{НТ}}n_{\text{газ}}v_T(T - T_{\infty}(x)), \quad (10)$$

где  $T(x)$  и  $T_{\infty}(x)$  – температура в нанотрубке и в газе вдали от нее. Считая, далее, что изменение температуры КЧ относительно подложки малó, линеаризуя член, связанный с излучением, выделяя разность  $T_{\infty} - T_{\infty}(x)$ , и переходя от  $T$  и координаты  $x$  к безразмерным  $t$ ,  $y = x/L_{\text{НТ}}$ , приведем (10) к виду

$$t'' = a + b^2t + b\eta(x), \quad (11)$$

где  $a = 2\sigma_{\text{СТ}}T_{\infty}^4L_{\text{НТ}}^2/\kappa_{\text{НТ}}T_{\infty}r_{\text{НТ}} \ll b^2 = L_{\text{НТ}}^2n_{\text{газ}}v_T/\kappa_{\text{НТ}}r_{\text{НТ}}$ ,  $\eta(x) = 1 - T_{\infty}(x)/T_{\infty}$ .

Для получения граничных условий примем, что вблизи кончика УНТ температура описывается сферически симметричным уравнением теплопроводности.

$$\kappa_{\text{НТ}}T' = -(n_{\text{газ}}v_T/2)(T - T_{\infty}) - \sigma_{\text{СТ}}T^4. \quad (12)$$

Отсюда поток энергии из УНТ в КЧ составляет при  $\eta = 0$ :

$$Q_{\text{НТ} \rightarrow \text{КЧ}} = -\pi r_{\text{НТ}}T_{\infty}(n_{\text{газ}}v_T r_{\text{НТ}}\kappa_{\text{НТ}})^{1/2} \times (t_0 + 2\sigma_{\text{СТ}}T_{\infty}^4/n_{\text{газ}}v_T T_{\infty}) > 0, \quad (13)$$

$$t = (T - T_{\infty})/T_{\infty}, \quad t_0 = (T - T_{\infty})/T_{\infty}.$$

Второе слагаемое в скобке ( $\sim 10^{-6}$ ) много меньше ожидаемого масштаба изменения температуры КЧ. Тогда выражение для баланса энергии КЧ имеет вид

$$\begin{aligned} & -2\pi r_{\text{КЧ}}^2(\Gamma\Delta H_1 + \Delta H_2(-\Gamma + dN_{\text{НТ}}/dt)) + \\ & + 2\pi r_{\text{КЧ}}^2\sigma_{\text{СТ}}T^4 = -\pi r_{\text{НТ}}T_{\infty}(n_{\text{газ}}v_T r_{\text{НТ}}\kappa_{\text{НТ}})^{1/2}|t_0| + \\ & + 2\pi r_{\text{КЧ}}(|t_0|\kappa_{\text{подл}}T_{\infty}(\ln \delta/r_{\text{КЧ}})^{-1} + \sigma T_{\infty}^4 r_{\text{КЧ}}/2), \end{aligned}$$

где  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  – теплоты, выделяющиеся в расчете на один атом углерода при пиролизе и кристаллизации (скрытая теплота кристаллизации). Отсюда

$$|t_0| = \frac{2\pi r_{\text{КЧ}}^2\Gamma(\Delta H_1 - \zeta T_{\text{КЧ}}) + \pi r_{\text{КЧ}}^2\sigma_{\text{СТ}}T_{\infty}^4}{\pi r_{\text{НТ}}T_{\infty}(n_{\text{газ}}v_T r_{\text{НТ}}\kappa_{\text{НТ}})^{1/2} + 2\pi r_{\text{КЧ}}\kappa_{\text{подл}}T_{\infty}(\ln(\delta/r_{\text{КЧ}}))^{-1}}.$$

Порядок этой величины не более  $10^{-8}$ . Если дополнительно учесть возможный спад температуры газа по мере удаления от подложки (например, линейный) и оставить доминирующие слагаемые в числителе и знаменателе, то

$$|t_0| \approx \left( \frac{r_{\text{НТ}} T_\infty - T_\infty(L_{\text{НТ}})}{L_{\text{НТ}} T_\infty} \right) \times \\ \times \left( \left( \frac{r_{\text{НТ}} n_{\text{газ}} v_T}{\kappa_{\text{НТ}}} \right)^{1/2} + 2 \frac{\kappa_{\text{подл}}}{\kappa_{\text{НТ}}} \left( \ln \frac{\delta}{r_{\text{КЧ}}} \right) \right)^{-1} \leq 10^{-3},$$

т.е. изменение температуры КЧ ничтожно мало и в этом случае.

**2.** Величина и длительность дополнительной мощности ВЧ-излучения, необходимой для разогрева цилиндрической подложки

Если глубина скин-слоя  $L_\omega$  хотя бы в несколько раз меньше толщины подложки и время много меньше времени установления стационарного теплового потока от скин-слоя в объем, то средняя температура скин-слоя определяется уравнением

$$\rho_{\text{подл}} C_{\text{подл}} L_\omega dT/dt = w L_\omega - (T - T_0) \times \\ \times (\rho_{\text{подл}} C_{\text{подл}} \kappa_{\text{подл}} / \pi t)^{1/2} - \sigma_{\text{Ст}} T^4.$$

Линеаризуя излучательный член по разности  $y = T - T_0$ , которую пока считаем малой, получаем  $dy/du + (b + fu)y = au$ , где  $a = 2(w - w_0 \delta / L_\omega) / (\rho_{\text{подл}} C_{\text{подл}})$ ,  $b = (2/L_\omega)(\kappa_{\text{подл}} / \pi \rho_{\text{подл}} C_{\text{подл}})$ ,  $f = (8\sigma_{\text{Ст}} T_0^3) / (\rho_{\text{подл}} C_{\text{подл}} L_\omega)$ ,  $t = u^2$ .

Оценки для подложки из молибдена с плотностью  $\rho_{\text{подл}} = 10 \text{ г/см}^3$ , теплоемкостью  $C_{\text{подл}} = 0.27 \text{ Дж/(г К)}$ , теплопроводностью  $\kappa_{\text{подл}} = 0.46 \text{ Дж/(см К)}$ , и частоты  $440 \text{ кГц}$  ( $L_\omega = 10^{-2} \text{ см}$ ) дают  $(fu/b)^2 \sim t [\text{с}] \times 10^{-8} \ll 1$ ; решение имеет вид

$$y = a \exp(-bu) \int_0^u u' \exp(bu') dx' =$$

$$= (a/b) \exp(-bu) [\exp(bu)(u - 1/b) + 1/b],$$

причем  $(ub)^2 = (4\kappa_{\text{подл}} t / L_\omega^2 \pi \rho_{\text{подл}} C_{\text{подл}}) \approx 4 \times 10^8 t [\text{с}]$ .

Оценивая время установления стационарного теплового потока от скин-слоя в объем как  $t_y = 2\delta^2 \rho_{\text{подл}} C_{\text{подл}} / \kappa_{\text{подл}} \approx 2 \times 10^{-2} \text{ с}$ , получаем  $ub \gg 1$ . Отсюда

$$\frac{\delta T}{T_0} = \frac{y}{T_0} = \frac{au}{bT_0} = \\ = \frac{(w - w_0 \delta / L_\omega) L_\omega (\pi t)^{1/2}}{T_0 (\rho C \kappa)_{\text{подл}}^{1/2}} \leq 0.002.$$

**3.** Оценка скорости потока, достаточной для “загиба” нанотрубки и обеспечения направления ее роста параллельно подложке

Воспользуемся расчетом стрелы прогиба стержня (нанотрубки) под действием распределенной силы  $F$  [24]:  $y = L_{\text{НТ}}^3 F / 8EI$ , где  $I \approx (4\pi r_{\text{НТ}}^4 / 3)$  – момент инерции УНТ относительно ее середины. Такая сила определяется потоком импульса, передаваемым трубке потоком частиц газа в режиме свободного пробега. Несложный расчет силы  $F$  дает

$$F = \left[ (1 + \pi) / 4\pi^{1/2} \right] r_{\text{НТ}} L_{\text{НТ}} n_{\text{газ}} m_{\text{газ}} v_T u_0.$$

Если форма прогиба стержня близка к полуокружности, то  $y \approx 2L_{\text{НТ}} / \pi$ . С другой стороны, выходящая из  $F$ , получим

$$n_{\text{газ}} u_0 = \frac{256 \pi^{1/2}}{3(1 + \pi)} E \left( \frac{r_{\text{НТ}}}{L_{\text{НТ}}} \right)^3 \frac{1}{m_{\text{газ}} v_T}.$$

При  $L_{\text{НТ}} = 1.5 \text{ мм}$ ,  $r_{\text{НТ}} = 1.5 \text{ нм}$ ,  $n_{\text{газ}} u_0 \sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Соответственно скорость, необходимая для загиба нанотрубок на расстояниях порядка расстояния между цилиндрами (или порядка свободного размера реактора) не превышает  $10^{-2} \text{ см/с}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang L., White B., Sfeir M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 11103.
2. Zheng L.X., O'Connell M.J., Doorn S.K. et al. // Nature. 2004. V. 3. P. 673.
3. Huang S., Woodson M., Smalley R., Lie J. // NanoLetters. 2004. V. 4. Iss. 6. P. 1025.
4. Ya Li Li, Kinloch I.A., Windle A.H. // Sci. 2004. V. 304. P. 276.
5. Jiang K., Li Q., Fan S. // Nature. 2002. V. 419. P. 801.
6. Jiang K., Li Q., Fan S. US. Pat. № 7045108. 2006.
7. Zhang M., Atkinson K.R., Baughman R.H. // Sci. 2004. V. 306. P. 1358.
8. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2007. Вып. 76. № 1. С. 3.
9. Раков Э.Г. // Росс. хим. журн. 2004. Т. 48. Вып. 5. С. 12.
10. Алексеев Н.И. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 18. С. 1527.
11. Maruyama S., Kojima R., Miyauvhi Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 360. P. 229.
12. Murakami Y., Miyauchi Y., Chiashi S., Maruyama S. // Ibid. 2003. V. 374. P. 53.
13. Murakami Y., Chiashi S., Miyauchi Y. et al. // Ibid. 2004. V. 385. P. 298.
14. Murakami Y., Einarsson E., Murakami Y., Edamura T. // Ibid. 2005. V. 403. P. 320.

15. *Yamada T., Namai T., Hata K. et al.* // Nature Nanotechnology. 2006. V. 1. P. 131.
16. *Алексеев Н.И.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 9. С. 63.
17. *Алексеев Н.И.* // ФТТ. 2006. Т. 48. № 8. С. 1518.
18. *Алексеев Н.И., Афанасьев Д.В., Чарыков Н.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1257.
19. *Алексеев Н.И., Афанасьев Д.В., Чарыков Н.А.* // ФТТ. 2008. Т. 50. № 5. С. 945.
20. *Alekseyev N.I., Charykov N.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 13. P. 27.
21. *Алексеев Н.И., Гончаров В.Д., Чарыков Н.А.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 5. С. 936.
22. <http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/hyperchm.ru.html>
23. *Литвинов О.С., Павлов К.Б., Горелик И.С.* Электромагнитные волны и оптика. Т. 4 курса системы открытого образования “Физика в техническом университете”. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. <http://fn.bmstu.ru/phys/bib/physbook/tom4/about.htm>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ФАЗЫ СОРБЕНТА  
ПРИ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИЗКООСНОВНЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ  
АН-31 В Cl-ФОРМЕ

© 2010 г. О. Н. Хохлова, Т. Н. Нефедова, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

E-mail: vladkh70@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2008 г.

Приведены результаты расчета и анализ величин коэффициентов активности компонентов фазы сорбента низкоосновного анионообменника АН-31 в Cl-форме при необменной сорбции хлоридсодержащих электролитов (соляной кислоты, хлоридов калия, натрия и магния). Обсуждены особенности сорбции исследуемых электролитов анионообменником.

Центральный вопрос при изучении сорбционных процессов — нахождение термодинамической константы равновесия, при этом одним из важнейших этапов является расчет коэффициентов активности компонентов фазы сорбента. Анализ величин и концентрационных зависимостей коэффициентов активности позволит не только дать термодинамическое описание необменного поглощения, но и объяснить особенности сорбции электролитов ионообменниками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Необменную сорбцию электролитов (соляной кислоты, хлоридов калия, натрия и магния) проводили в статических условиях анионообменником АН-31 в Cl-форме, представляющим собой бифункциональный низкоосновный макропористый анионообменник, получаемый поликонденсацией полиаминов и эпихлоргидрина. В качестве ионогенных групп он содержит вторичные и третичные амины [1]. Исследуемые системы имели один тип противоиона ( $\text{Cl}^-$ ) и различные коионы, что создавало условия для необменного поглощения веществ. Навески ионообменника массой  $1.0000 \pm 0.0002$  г приводили в контакт с водными растворами электролитов (интервал концентраций  $0.005\text{--}0.5$  моль/дм<sup>3</sup>) в течение 24 ч. Равновесные концентрации сорбируемых электролитов определялись титриметрически. Содержание сорбированного вещества в анионообменнике определяли по разности концентраций внешнего раствора до и после сорбции с учетом массы и объема контактирующих фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции веществ представлены на рис. 1. При увеличении размера, заряда и гидратируемости ионов сорбция электролитов падает [2, 3], следовательно, ряд селективности исследуемых веществ в соответствии со свойствами катионов [4] должен выглядеть следующим образом:  $\text{HCl} > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{MgCl}_2$ . Однако данная закономерность для исследуемых веществ выполняется только для электролитов с однозарядными катионами  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Для двухзарядного  $\text{Mg}^{2+}$  наблюдается аномально высокая сорбция вещества (рис. 1) за счет дополнительных координацион-

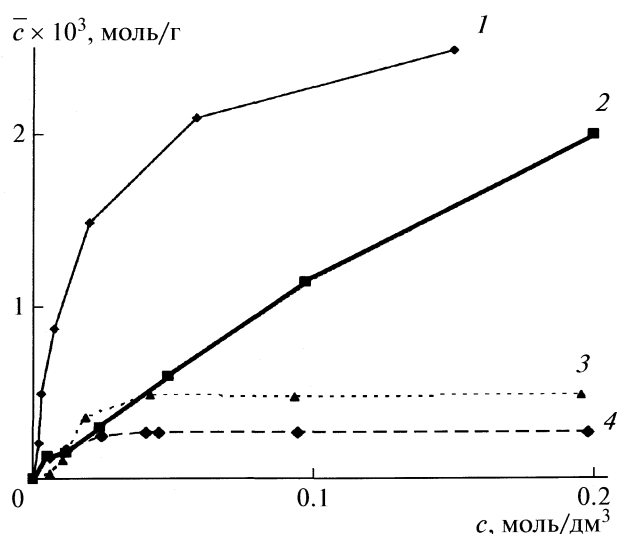
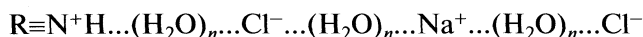


Рис. 1. Изотермы необменной сорбции HCl (1), MgCl<sub>2</sub> (2), KCl (3), NaCl (4) анионообменником АН-31 в Cl-форме.



ных взаимодействий этого иона с фазой сорбента [5]. Необменно поглощенный электролит участвует в ион-ионных взаимодействиях функциональная группа—противоион, противоион—коион, коион—противоион раствора. Необходимо отметить, что все участники ионных пар имеют гидратную оболочку, поэтому взаимодействия происходят с участием воды. Например, при необменном поглощении хлорида натрия схема взаимодействия выглядит следующим образом:



Однако представленные взаимодействия могут обладать рядом особенностей в различных системах, которые будут определяться природой сорбируемого вещества и заключаться в более интенсивном взаимодействии частиц сорбированного электролита между собой или с частицами фиксированного электролита. Выявить эти особенности позволит анализ коэффициентов активности компонентов фазы сорбента, расчет которых проводился согласно [6, 7]:

$$\bar{\gamma}_{\pm(Ax_i)}^{(z_{X_i} + z_A)/z_A} = \left( \frac{m_{Ax_i}}{\bar{m}_{RA}} \right)^{z_{X_i}/z_A} \frac{\gamma_{\pm(Ax_i)}^{(z_A + z_{X_i})/z_A}}{\lambda_{Ax_i}}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \ln \bar{\gamma}_{RA} = & - \sum_{i=1}^k \frac{z_{X_i}}{(z_A + z_{X_i})} \int_{Q_i^0}^{Q_i} Q_i d \ln m_{Ax_i} - \\ & - \sum_{i=1}^k \int_{Q_i^0}^{Q_i} Q_i d \ln \gamma_{\pm(Ax_i)} - \sum_{i=1}^k \int_{Q_i^0}^{Q_i} Q_i d \ln \bar{m}_{\pm(Ax_i)} + \\ & + \sum_{i=1}^k \frac{z_A}{(z_A + z_{X_i})} \int_{Q_i^0}^{Q_i} Q_i d \ln \lambda_{Ax_i} - \\ & - \int_{Q_i^0}^{Q_i} \left( \bar{n}_{RA} - \sum_{i=1}^k Q_i \frac{\bar{n}_{RA} z_A z_{X_i}}{(z_A + z_{X_i})} \right) d \ln \bar{m}_{RA} - \int_{Q_i^0}^{Q_i} d \ln \bar{a}_w, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $m_{Ax}$  и  $\gamma_{\pm(Ax)}$  — моляльность и среднеионный коэффициент активности электролита AX в растворе соответственно;  $\bar{n}_{Ax_i}$ ,  $\bar{m}_{Ax_i}$  и  $\bar{\gamma}_{\pm(Ax_i)}$  — число молей, моляльность и среднеионный коэффициент активности электролита AX в сорбенте соответственно;  $\bar{n}_{RA}$ ,  $\bar{m}_{RA}$ ,  $\bar{\gamma}_{RA}$  — число моль, моляльность и коэффициент активности фиксированного электролита соответственно;  $\bar{n}_w$ ,  $\bar{a}_w$  — число молей и активность воды в фазе сорбента;  $z_A$  и  $z_X$  — заряд противоиона и коиона соответственно;  $Q_i = \bar{n}_{Ax_i} / \bar{n}_{RA}$  — доля электролита AX, приходящаяся на одну функциональную группу ионообменника;  $\lambda_{Ax_i} = \bar{m}_{Ax_i} / m_{Ax_i}$  — коэффициент распределения вещества между фазой

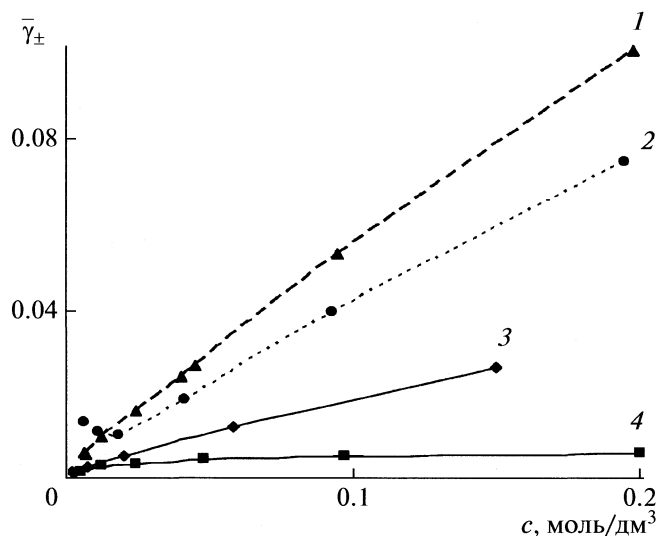


Рис. 2. Зависимости среднеионных коэффициентов активности сорбированных электролитов при необменной сорбции NaCl (1), KCl (2), HCl (3), MgCl<sub>2</sub> (4) от равновесной концентрации внешнего раствора.

раствора и сорбента;  $i$  — число сорбируемых компонентов. Формула (1) получена для одинаковых стандартных состояний электролита в контактирующих фазах — бесконечно разбавленный раствор [3].

За отчетное состояние при описании состояния функциональных групп принято равновесие анионообменника в Cl-форме с чистым растворителем — водой:  $\bar{\gamma}_{RA} \rightarrow 1$  при  $Q_i \rightarrow Q_i^0 \rightarrow 0$ ,  $\bar{c}_{RA} \rightarrow$  ПОЕ (ПОЕ — полная обменная емкость сорбента, равная  $9.19 \times 10^{-3}$  моль-экв/г). Интегрирование ведут в пределах от состояния сравнения (ионообменник насыщенный водой)  $Q_i^0$  до интересующего состояния с выбранным составом смолы (ионообменник с поглощенными электролитами)  $Q_i$ .

В исследуемых системах число сорбируемых компонентов равно единице ( $i = 1$ ), так как поглощается только один тип электролита. Моляльность вещества в сорбенте рассчитывали исходя из количества поглощенного вещества (изотермы сорбции на рис. 1) и количества воды, содержащегося в 1 г сорбента (1.18 г H<sub>2</sub>O/г сорбента); среднеионные коэффициенты активности электролитов в равновесном растворе рассчитывали по расширенному уравнению Дебая—Хюккеля.

Коэффициенты активности сорбируемого электролита и фиксированного электролита представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Поскольку система содержит два электролита — фиксированный и сорбированный с одинаковым противоионом, а в расчетах используются моляльности и связанные с ними среднеионные ко-

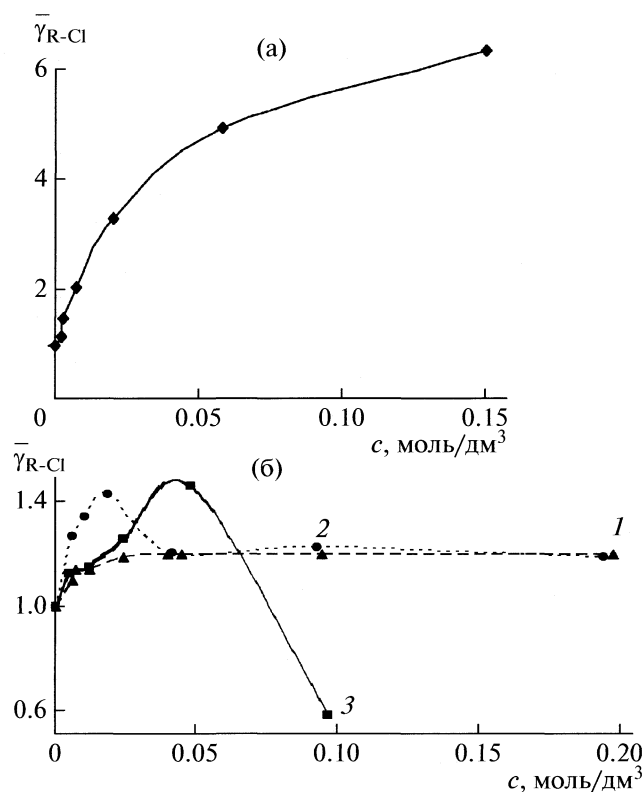


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности фиксированного электролита при необменной сорбции электролитов от равновесной концентрации внешнего раствора: а – HCl, б – солей NaCl (1), KCl (2), MgCl<sub>2</sub> (3).

эффиценты активности, то даже в том случае, когда ионообменник является идеальным раствором величины коэффициентов активности поглощенного электролита в сорбенте должны быть заметно меньше единицы вследствие присутствия в фазе ионообменника больших количеств фиксированного электролита [3]. Для исследуемых систем при стремлении концентрации внешнего раствора к нулю величины коэффициентов сорбируемых электролитов стремятся, хотя и к малым, но ненулевым значениям (0.002–0.01, получено экстраполяцией на нуль зависимостей коэффициентов активности от равновесной концентрации).

Для всех исследуемых электролитов характерно увеличение среднеионного коэффициента активности в фазе анионообменника с ростом равновесной концентрации (рис. 2). Это связано с тем, что при накоплении электролита во внутреннем растворе сорбента он вносит все больший вклад в общее состояние системы.

Высокие по сравнению с другими системами значения среднеионных коэффициентов активности сорбированного хлорида натрия и малые отклонения коэффициентов активности функци-

ональных групп ионообменника от единицы свидетельствуют о более интенсивном взаимодействии в этой системе гидратированных катионов натрия между собой, а не с функциональными группами анионообменника. Межчастичные взаимодействия в системе могут быть описаны схемой, представленной выше.

При сорбции хлорида калия на кривых изменения коэффициентов активности при малых концентрациях имеется экстремум, связанный, вероятно, с тем, что катион калия имеет отрицательную гидратацию [8], влияние которой на межчастичные взаимодействия в системе в разных диапазонах концентрации различно. Влияние отрицательной гидратации значимо при низких концентрациях внешнего раствора, когда разрушение структуры раствора внутри ионообменника и влияние на функциональные группы существенны, а при высоких равновесных концентрациях электролит ведет себя подобно хлориду натрия.

Для соляной кислоты характерны невысокие значения  $\bar{\gamma}_{\pm}$  и максимальный рост коэффициентов активности функциональных групп анионообменника из всех исследуемых систем. Это свидетельствует об интенсивном взаимодействии HCl с функциональными группами, вследствие которого образуются ассоциаты типа HCl<sub>2</sub><sup>-</sup> [9, 10], что приводит к существенному отклонению системы от исходного состояния и отличию коэффициентов активности  $\bar{\gamma}_{RA}$  от единицы.

Низкие значения среднеионных коэффициентов активности в фазе анионообменника для хлорида магния определяются большим зарядом иона магния. Изменение хода зависимости коэффициентов активности функциональных групп сорбента обусловлено сменой механизма поглощения. При низких концентрациях происходит координационное связывание с функциональными группами ионообменника [5], а при высоких концентрациях преобладают ион-ионные взаимодействия.

Таким образом, выявлены особенности необменного поглощения хлоридсодержащих электролитов низкоосновным анионообменником АН-31 в хлоридной форме. Для KCl при низких концентрациях существенно влияние отрицательной гидратации катиона K<sup>+</sup>, для MgCl<sub>2</sub> характерно образование координационных связей металл–функциональная группа, для HCl – образование ассоциатов типа HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иониты*. Каталог. Черкассы: НИИТЭХим, 1980. С. 35.

2. *Гельферих Ф.* Иониты. М. : Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
3. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Наука, 1977. 336 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин. 9-е изд. / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. СПб.: Специальная литература, 1998. С. 201.
5. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. С. 198.
6. *Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 2069.
7. *Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф.* // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2272.
8. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах / Под ред. Н.С. Лидоренко. М.: Мир, 1976. 595 с.
9. *Полухина Н.А., Шамрицкая И.П., Мелешко В.П.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1974. В. 9. С. 45.
10. *Бугаев А.М.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 7. С. 1817.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБМЕННОЙ  
СОРБЦИИ ФЕНИЛАЛАНИНА АНИОНООБМЕННИКАМИ  
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2010 г. О. Н. Хохлова

Воронежский государственный университет  
E-mail: vladkh70@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2008 г.

Показано, что механизм необменной сорбции фенилаланина при его поглощении анионообменниками различной природы одинаков и определяется строением аминокислоты, а количество поглощенного вещества зависит от строения сорбента. Выявлено влияние количества и природы функциональных групп анионообменников на мицеллообразование и сорбционное равновесие фенилаланин–анионообменник. Показано, что константа необменной сорбции в исследуемых системах определяется константой мицеллообразования фенилаланина.

Необменная сорбция веществ ионообменниками отличается от адсорбции на неионогенных сорбентах, прежде всего, наличием в сорбционной фазе функциональных групп – фиксированного электролита. С одной стороны, это препятствует поглощению адсорбтива за счет эффекта высаливания, а, с другой стороны, функциональные группы ионообменника могут служить сорбционными центрами при поглощении компонентов раствора, что определяет количество сорбированного вещества. Механизм сорбции определяется строением адсорбтива – его полярностью, гидрофобностью или гидрофильностью, способностью к сорбат-сорбатным взаимодействиям и т.д.

Аминокислоты – вещества, содержащие аминокарбоксильную группировку и радикал различной природы, способные к многоцентровым взаимодействиям, что определяет их сложное поведение в сорбционных системах. Поэтому исследование необменной сорбции аминокислот вызывает как теоретический, так и практический интерес. В данной работе обсуждаются особенности необменной сорбции простейшей ароматической аминокислоты фенилаланина анионообменниками различного строения.

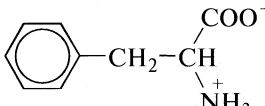
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию фенилаланина проводили из водных растворов анионообменниками АН-221, АН-251, АН-31, ЭДЭ-10П, АВ-17-2П в СI-форме. Данное состояние сорбентов получено обработкой соляной кислотой с последующим отмыванием водой. Таким образом, функциональными группами в фазе анионообменников выступает протонированный азот различной степени замещенности, а противоионами выступают анионы хлора. Через

навеску сорбента массой  $3.0000 \pm 0.0002$  г со скоростью  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$  пропускали раствор фенилаланина с концентрациями от  $5 \times 10^{-3}$  до  $4.0 \times 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Процесс проводили до выравнивания концентраций аминокислоты на выходе из колонны с ионообменником. В водных растворах аминокислота находилась в виде биполярного иона, что исключало ионный обмен и обеспечивало протекание сорбции только по необменному механизму [1, 2]. Равновесный раствор анализировали на содержание фенилаланина спектрофотометрически при  $\lambda = 257$  нм. Количество поглощенной сорбентом аминокислоты рассчитывали по разности концентраций раствора до и после сорбции с учетом массы ионита и объема контактирующей жидкой фазы.

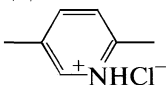
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства используемых сорбентов представлены в табл. 1. Анионообменники отличаются друг от друга природой матрицы, числом и силой функциональных групп, количеством воды в сорбционной

фазе. Фенилаланин  является

мицеллообразующим веществом, поскольку его молекула дифильна. Экспериментально по изменению хода зависимостей состав–свойство определена критическая концентрация мицеллообразования ( $\text{ККМ} = 2.22 \times 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>), ниже которой оптические свойства, электропроводность, поверхностное натяжение и т.д. меняются в зависимости от концентрации раствора, а выше – остаются практически постоянными вследствие

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых сорбентов

| Сорбент  | Строение [3, 4]   | ПОЕ, ммоль-экв/г | pK [4, 5]            | m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , г/г сорбента |
|----------|---|------------------|----------------------|--|
| АН-221   | СДБ<br>- <sup>+</sup> NH <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup><br>= <sup>+</sup> NH <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>   | 6.83             | 6.3<br>8.40          | 0.51                                       |
| АН-251   | СДБ<br>  | 5.10             | 4.77                 | 1.12                                       |
| АН-31    | ПЭПА и ЭХГ<br>≡ <sup>+</sup> NHCl <sup>-</sup><br>= <sup>+</sup> NH <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup>  | 9.50             | 2.61<br>6.52         | 1.18                                       |
| ЭДЭ-10П  | ПЭПА и ЭХГ<br>≡ <sup>+</sup> NHCl <sup>-</sup><br>= <sup>+</sup> NH <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup><br>-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> | 1.22<br>8.61     | 4.36<br>6.81<br>8.82 | 1.35                                       |
| АВ-17-2П | СДБ<br>-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>  | 3.87             | 1.52                 | 3.14                                       |

Обозначения: СДБ – стиролдивинлбензол, ПЭПА – полиэтиленполиамин, ЭХГ – эписхлоргидрин.

образования в растворе мицелл [1]. Также известно [6, 7], что мицеллообразование – процесс, конкурирующий с другими процессами связывания и поглощения.

Изотермы сорбции фенилаланина анионообменниками различных типов представлены на рис. 1. Видно, что характер изотерм одинаков для всех сорбентов, а количества поглощенного вещества отличаются. Это свидетельствует о том, что механизм поглощения остается неизменным [1, 2]: при низких концентрациях внешнего раствора протекает сорбция отдельных цвиттер-ионов фенилаланина за счет ион-дипольных взаимодействий с функциональными группами сорбента – положительно заряженной NH<sub>3</sub>-группой аминокислоты и противоионов Cl<sup>-</sup> до достижения ККМ во внутреннем растворе сорбента. Повышение концентрации внешнего раствора до ККМ фенилаланина приводит к резкому увеличению количества сорбированных молекул за счет гидрофобного сорбат-сорбатного взаимодействия радикалов аминокислоты, т.е. образования и роста мицелл в сорбенте. Уменьшение количества сорбированного фенилаланина, т.е. появление максимума на изотерме, возможно вследствие конкуренции процессов ассоциации аминокислоты на поверхности сорбентов и в равновесном растворе [6].

Необменная сорбция фенилаланина на анионообменнике АВ-17-2П несколько отличается от сорбции на низкоосновных сорбентах тем, что в фазе сорбента все функциональные группы сильно диссоциированы, т.е. присутствует большое количество сильного фиксированного электролита. Данная особенность, в первую очередь,

приводит к смещению ККМ фенилаланина в сторону меньших величин, что характерно для мицеллообразующих систем [7]; в сорбционной системе это проявляется смещением максимума на изотерме до  $1.9 \times 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Для термодинамического описания рассматриваемых систем возможно применение подхода, разработанного А.М. Толмачевым для описания адсорбции веществ макропористыми и микропористыми сорбентами [8]. В соответствии с термодинамической теорией, равновесие индивидуальных веществ на сорбентах, представленное как:

$$\beta_A A + R \rightleftharpoons \beta_A AR_{1/\beta_A}, \quad (1)$$

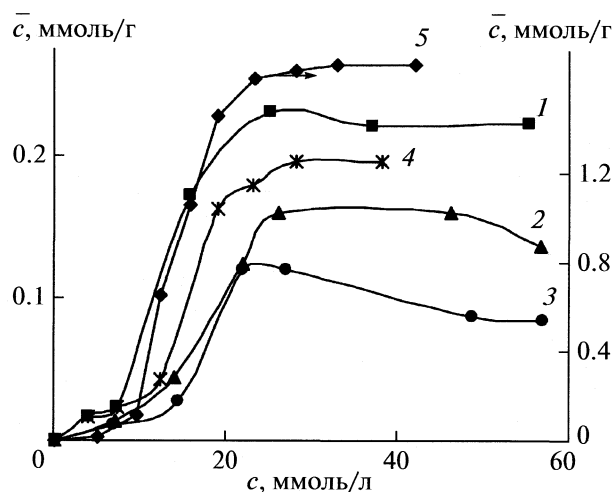


Рис. 1. Изотермы необменной сорбции фенилаланина исследуемыми сорбентами: 1 – АН-221, 2 – ЭДЭ-10П, 3 – АН-251, 4 – АН-31, 5 – АВ-17-2П.

**Таблица 2.** Некоторые характеристики необменной сорбции фенилаланина различными сорбентами

| Сорбент  | $\bar{c}_{\max}$ , ммоль/г | $\bar{K}$ |
|----------|----------------------------|-----------|
| АН-221   | 0.23                       | 1.03      |
| АН-251   | 0.16                       | 1.03      |
| АН-31    | 0.12                       | 1.01      |
| ЭДЭ-10П  | 0.19                       | 1.02      |
| АВ-17-2П | 1.40                       | 1.43      |

может быть описано уравнением:

$$\frac{(\bar{c}_{AR}\bar{\gamma}_{AR})^{\beta_A}}{(c_A\gamma_A)^{\beta_A}\bar{c}_R\bar{\gamma}_R} = K_A \frac{\bar{\gamma}_{AR}^{\beta_A}}{\gamma_A^{\beta_A}\bar{\gamma}_R} = \bar{K}_A, \quad (2)$$

где  $c_A$ ,  $\bar{c}_{AR}$ ,  $\gamma_A$ ,  $\bar{\gamma}_{AR}$  — концентрации (моль/дм<sup>3</sup>, моль/кг) и коэффициенты активности сорбируемого вещества в растворе (А) и фазе сорбента ( $AR_{1/\beta_A}$ );  $\bar{c}_R$ ,  $\bar{\gamma}_R$  — те же величины для свободных сорбционных центров сорбента (R),  $\beta_A$  — стехиометрический коэффициент,  $K_A$  и  $\bar{K}_A$  — коэффициент равновесия и термодинамическая константа равновесия сорбции индивидуального вещества.

Поскольку расчет и обсуждение величин коэффициентов активности мицеллообразующих веществ в растворе и сорбенте представляют значительные трудности, то в литературе чаще всего оперируют соотношением коэффициентов активности [6]. В рамках данного подхода этого недостаточно, поэтому целесообразно рассчитать термодинамическую константу равновесия как интегральную величину по уравнению:

$$\ln \bar{K} = \int_0^1 \ln K' dN_{AR} - \int_{\bar{c}_0(N_{AR}=0)}^{\bar{c}_0(N_{AR}=1)} \frac{\beta d\bar{c}_0}{\bar{m}_0}, \quad (3)$$

где  $K'_A = K_A/\gamma_A^{\beta_A}$ ,  $\bar{m}_0 = \bar{c}_{AR} + \beta_A\bar{c}_R$ ,  $\bar{N}_{AR} = \bar{c}_{AR}/\bar{m}_0$ ,  $d\bar{c}_0 = d\bar{c}_{AR} + d\bar{c}_R$ .

Для интегрирования в уравнении (3) зависимость  $\ln K'_A = f(\bar{N}_{AR})$  представлялась в виде полиномов различной степени. Интегрирование вели от состояния сравнения (равновесие анионообменников в СI-форме с чистым растворителем — водой) до максимального заполнения сорбентов аминокислотой. Применимость данного подхода к описанию сорбционных систем обусловлена протеканием взаимодействия цвиттер-иона фенилаланина с функциональной группой сорбента в СI-форме по реакции (1). Коэффициент стехиометрии  $\beta$  может быть переменным [8], что характерно для исследуемых систем в процессе роста мицелл внутри сорбента. Согласно механизму

сорбции, описанному выше, до первого изгиба на изотерме при сорбции отдельных молекул  $\beta = 1$ , после достижения ККМ фенилаланина в сорбенте  $\beta$  определяли как кратность превышения ККМ. Расчеты показали, что наибольший вклад в константу сорбции в уравнении (3) для рассматриваемых систем вносит второе слагаемое, учитывающее наличие полимолекулярного взаимодействия, т.е. мицеллообразование.

В табл. 2 представлены некоторые характеристики необменной сорбции фенилаланина сорбентами различной природы. Для всех исследуемых систем (за исключением высокоосновного анионообменника АВ-17-2П) константа сорбционного равновесия практически одинакова, несмотря на разное количество поглощенной аминокислоты. Полученные зависимости объясняются тем, что константа сорбции определяется константой мицеллообразования вещества [2]. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что система АВ-17-2П — раствор фенилаланина характеризуется меньшей величиной ККМ аминокислоты и соответственно большей константой сорбционного равновесия.

Известно [1, 2, 6, 10], что количество поглощенного вещества при прочих равных условиях зависит от свойств сорбента, причем его характеристики определяют поведение системы. Поэтому представляется интересным выявить факторы, преимущественно влияющие на сорбционное равновесие.

Для исследуемых систем анионообменник—фенилаланин получены зависимости  $\bar{c}_{\max}$  от обменной емкости, молярности функциональных групп сорбентов, общего количества воды и количества свободной воды в фазе сорбента. Полученные зависимости не носят монотонного характера. Это свидетельствует о том, что действие отдельно каждого из перечисленных выше факторов не является преобладающим. Поэтому, исходя из обменной емкости и констант ионизации функциональных групп анионообменников (табл. 1 [4, 5]), рассчитано количество ионизированных функциональных групп в сорбенте, т.е. число осмотически активных частиц  $q$  (ммоль/г сорбента). Зависимость  $\bar{c}_{\max} = f(q)$ , представленная на рис. 2, носит линейный характер для низкоосновных анионообменников и подчиняется уравнению  $\bar{c}_{\max} = 0.24 - 0.23q$ , т.е. с увеличением числа осмотически активных частиц в сорбенте  $q$  сорбция падает. Это согласуется с представлениями о том, что только осмотически активные частицы “высаливают” поглощаемое вещество из сорбента, и с увеличением их количества в системе поглощенные веществ из раствора уменьшается [9]. Следовательно, количество и сила функциональных групп ионообменника являются определяющими

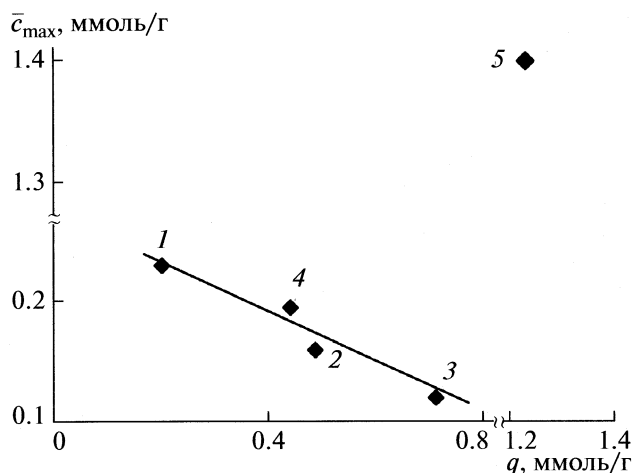


Рис. 2. Зависимости количества поглощенного фенилаланина от числа осмотически активных частиц в сорбенте  $q$ ; 1–5 – см. рис. 1.

(вытесняющими) факторами в системе при необменной сорбции.

Полученной зависимости не подчиняется сорбция на высокоосновном анионообменнике АВ-17-2П. Для этого сорбента высокое, по сравнению с другими анионообменниками, количество поглощенного фенилаланина определяется, вероятно, тем, что на фоне большого количества воды в сорбционной фазе сильно диссоциированные группы анионообменника в большей степени влияют на равновесие  $\text{Phe}^{\pm}(\text{раствор}) \leftrightarrow \text{Phe}^{\pm}(\text{мицелла})$  (понижение ККМ аминокислоты), чем на равновесие  $\text{Phe}^{\pm}(\text{раствор}) \leftrightarrow \text{Phe}^{\pm}(\text{сорбент})$  – вытеснение из сорбента за счет “высаливания”.

Таким образом, сорбционный ряд при поглощении фенилаланина анионообменниками различной природы имеет вид: АВ-17-2П  $\gg$  АН-221  $>$  ЭДЭ-10П  $>$  АН-251  $>$  АН-31; особенности строения аминокислоты определяют механизм и константу сорбции, а физико-химические свойства сорбентов – количество поглощенного вещества и положение конкурирующих равновесий в системе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохлова О.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 11. С. 2002.
2. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж: ВГУ, 2001. № 6. С. 957.
3. Иониты. Каталог. Черкассы: НИИТЭХим, 1980. 36 с.
4. Практикум по ионному обмену. Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета / В.Ф. Селеменев, Г.В. Славинская, В.Ю. Хохлов. Воронеж : ВГУ, 2004. 180 с.
5. Загородний А.А., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф., Моисеева И.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 661.
6. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко. Л.: Химия, 1990. 256 с.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 462 с.
8. Толмачев А.М. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 4. С. 746.
9. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИЯ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СЛОЕМ  
МЕЗОГЕНА**

© 2010 г. С. Ю. Кудряшов

*Самарский государственный университет*

*E-mail: kstasu@mail.ru*

Поступила в редакцию 16.03.2009 г.

Получено выражение для потенциальной энергии взаимодействия квазитвердой полярной молекулы адсорбата с полубесконечным кристаллом графита при наличии на его поверхности мономолекулярного слоя полярных анизотричных частиц. Электростатические взаимодействия адсорбат – модификатор рассмотрены в диполь-дипольном приближении, для описания дисперсионных взаимодействий использованы потенциалы Леннарда-Джонса (6, 12). Предложено моделировать непроницаемый для молекул адсорбата монослой модификатора силовыми центрами, образующими двумерную решетку с трансляционной периодичностью, и силовыми центрами, равномерно распределенными в плоскости, параллельной наружной грани кристалла графита.

Интерес к углеродным адсорбентам (графитированной термической саже и ее аналогам – карбопакам) в значительной степени обусловлен возможностью хроматографического разделения изомеров. Известно, что селективность адсорбции по отношению к изомерам (например, ксилолам) сохраняется и при нанесении на углеродные адсорбенты монослоев мезогенов с вытянутыми молекулами. При этом интерпретация экспериментальных данных и прогноз термодинамических характеристик адсорбции требуют учета как анизотропии монослоя мезогенного модификатора, так и полярности его молекул.

Ранее [1] нами была рассмотрена адсорбция молекул на полубесконечном кристалле графита, базисная грань которого модифицирована мономолекулярным слоем анизотричных (вытянутых) частиц в приближении аддитивности потенциалов дисперсионного взаимодействия сферически симметричных силовых центров молекулы адсорбата с атомами углерода кристаллической решетки графита и силовыми центрами молекул мезогенного модификатора. Предложенная модель учитывает слоистое строение кристаллической решетки графита, трансляционную периодичность в расположении молекул модификатора и ориентационную упорядоченность монослоя на поверхности адсорбента, которую можно варьировать. Расчет локальных констант Генри, зависящих от координат проекции центра масс молекулы адсорбата на поверхность адсорбента, позволяет связать наблюдаемое на практике уменьшение

значений термодинамических характеристик адсорбции с “экранированием” поверхности адсорбента молекулами модификатора при соответствующем ослаблении энергии взаимодействия адсорбат – адсорбент.

Цель данной работы – развитие и уточнение предложенной ранее модели с учетом влияния полярности молекул мезогенного модификатора и адсорбата на потенциальную энергию модификатора в силовом поле модифицированного адсорбента, а также расширения диапазона возможного варьирования поверхностной плотности мезогена в монослое, которая сильно влияет на результаты расчетов.

Представим потенциальную энергию межмолекулярных взаимодействий адсорбат – модифицированный адсорбент в виде суммы диполь-дипольной и дисперсионной составляющих. Дисперсионная составляющая включает энергию взаимодействия силовых центров молекулы адсорбата с атомами углерода кристаллической решетки графита и силовыми центрами мономолекулярного слоя модификатора. Энергию межмолекулярного взаимодействия адсорбат – кристалл графита можно получить, суммируя дисперсионные потенциалы, например, в форме Леннарда-Джонса (6, 12), по силовым центрам молекулы адсорбата и принимая в приближении Крауэлла непрерывное распределение вещества в плоскостях,



параллельных наружной плоскости адсорбента (базисной грани кристалла графита):

$$\Phi^0 = \pi\kappa \sum_i \varepsilon_{iC} \left[ \frac{\sigma_{iC}^{12}}{5d^{10}} \zeta\left(\frac{z_i}{d}, 10\right) - \frac{\sigma_{iC}^6}{d^4} \zeta\left(\frac{z_i}{d}, 4\right) \right], \quad (1)$$

где индекс  $i$  использован для нумерации силовых центров молекулы адсорбата,  $d$  – межплоскостное расстояние в кристаллической решетке графита,  $\kappa = 4/a_C b_C$  – плотность атомов углерода в плоскостях,  $a_C$  и  $b_C$  – периоды прямоугольной решетки атомов углерода в базисной грани,  $\zeta(x, p) = \sum_{k=0}^{\infty} (x+k)^{-p}$  – обобщенная  $\zeta$ -функция Римана,  $z_i$  – расстояние от  $i$ -го силового центра молекулы адсорбата до наружной плоскости кристалла графита.

Суммирование дисперсионных потенциалов, которые также можно выбрать в форме Леннарда-Джонса (6, 12), по силовым центрам молекулы адсорбата и монослоя молекул модификатора при допущении его двумерной периодичности дает следующее выражение:

$$\Phi_M = \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \left[ \sigma_{ij}^{12} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{r_{ijmn}^{12}} - 2\sigma_{ij}^6 \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{r_{ijmn}^6} \right], \quad (2)$$

где индекс  $j$  использован для сквозной нумерации силовых центров молекул модификатора, принадлежащих элементарной ячейке монослоя, имеющей индексы  $m$  и  $n$ ;  $r_{ijmn}$  – расстояние между  $i$ -м силовым центром молекулы адсорбата и  $j$ -м силовым центром монослоя модификатора, расположенным в элементарной ячейке с индексами  $m$  и  $n$ . Если в формулах (1) и (2) параметры  $\varepsilon_{iC}$  и  $\varepsilon_{ij}$  имеют размерность Дж моль<sup>-1</sup>, а расстояния  $r_{ijmn}$ , а также параметры  $\sigma_{iC}$ ,  $\sigma_{ij}$  и  $d$  взяты в одних и тех же единицах, например, нм, то  $\Phi^0$  и  $\Phi_M$  при этом также будет выражены в Дж моль<sup>-1</sup>.

Энергию электростатического взаимодействия полярных молекул в диполь-дипольном приближении можно представить следующим образом [2–4]:

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu\mu_M} &= \frac{N_A}{4\pi\varepsilon_0 10^{-27}} \sum_k \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\mu}_{Mk}}{r_{kmn}^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{r}_{kmn}) \cdot (\boldsymbol{\mu}_{Mk}\boldsymbol{r}_{kmn})}{r_{kmn}^5} \right] = \\ &= \frac{N_A}{4\pi\varepsilon_0 10^{-27}} \sum_k \left[ (\mu_x \mu_{Mk_x} + \mu_y \mu_{Mk_y} + \mu_z \mu_{Mk_z}) \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{r_{kmn}^3} - \right. \\ &\left. - 3 \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(\mu_x r_{kmn_x} + \mu_y r_{kmn_y} + \mu_z r_{kmn_z})(\mu_{Mk_x} r_{kmn_x} + \mu_{Mk_y} r_{kmn_y} + \mu_{Mk_z} r_{kmn_z})}{r_{kmn}^5} \right], \quad (3) \end{aligned}$$

где также учтена периодичность монослоя модификатора, индексом  $k$  обозначены молекулы модификатора в элементарной ячейке,  $r_{kmn}$  представляет собой расстояние (в нм) между взаимодействующими диполями (центрами масс молекул адсорбата и модификатора),  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\boldsymbol{\mu}_{Mk}$  – вектора дипольных моментов молекул адсорбата и модификатора,  $\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\mu}_{Mk}$ ,  $\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{r}_{kmn}$  и  $\boldsymbol{\mu}_{Mk}\boldsymbol{r}_{kmn}$  – скалярные произведения, записанные также с использованием проекций векторов в декартовой системе координат,  $N_A = 6.023 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро,  $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  Ф м<sup>-1</sup> – электрическая постоянная, дипольные моменты имеют размерность Кл м, а энергия  $\Phi_{\mu\mu_M}$  выражена в Дж моль<sup>-1</sup>.

Чтобы привести формулы (2) и (3) к виду, более удобному для практического применения, выделим в них следующие решеточные суммы:

$$\begin{aligned} S_p(x, y, z) &= \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r^p} = \\ &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{((x+ma)^2 + (y+nb)^2 + z^2)^{p/2}}, \\ S_5^x(x, y, z) &= \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{r_x}{r^5} = \\ &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(x+ma)}{((x+ma)^2 + (y+nb)^2 + z^2)^{5/2}}, \\ S_5^{xx}(x, y, z) &= \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{r_x^2}{r^5} = \end{aligned} \quad (4)$$

$$= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(x+ma)^2}{((x+ma)^2 + (y+nb)^2 + z^2)^{5/2}},$$

$$S_5^{xy}(x, y, z) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{r_x r_y}{r^5} =$$

$$= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(x+ma)(y+nb)}{((x+ma)^2 + (y+nb)^2 + z^2)^{5/2}},$$

где  $a$  и  $b$  – параметры прямоугольной элементарной ячейки монослоя модификатора; поскольку суммы  $S_5^{xy}$  и  $S_5^y$  выражаются аналогично суммам  $S_5^{xx}$  и  $S_5^x$ , их можно отдельно не рассматривать.

В работах [1, 5] использована методика, основанная на применении к степенным решеточным суммам преобразования Лапласа [6, с. 228–255]:

$$L[t^{k-1}] = \int_0^{\infty} t^{k-1} \exp(-st) dt = \frac{\Gamma(k)}{s^k},$$

где  $\Gamma(x)$  –  $\Gamma$ -функция Эйлера.

Таким образом,

$$\frac{1}{r^p} = \frac{1}{\Gamma(p/2)} \int_0^{\infty} t^{p/2-1} \exp(-r^2 t) dt,$$

откуда следует, что

$$S_p = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r^p} = \frac{1}{\Gamma(p/2)} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} t^{p/2-1} \times$$

$$\times \exp[-((x+ma)^2 + (y+nb)^2 + z^2)t] dt =$$

$$= \frac{1}{\Gamma(p/2)} \int_0^{\infty} t^{p/2-1} \exp(-z^2 t) \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp[-(x+ma)^2 t] \times$$

$$\times \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp[-(y+nb)^2 t] dt. \tag{5}$$

Периодические функции вида  $G(x) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} g(x+ma)$  под знаком интеграла преобразуются с использованием известной формулы суммирования [7]

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} g(x+ma) = G(x) =$$

$$= \frac{1}{a} \sum_{v=-\infty}^{\infty} \exp\left(i2\frac{\pi v}{a}x\right) \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \exp\left(-i2\frac{\pi v}{a}x\right) dx,$$

где интеграл в правой части есть преобразование Фурье  $F[g(x)]$  функции  $g(x)$ , в частности, известно [6, с. 155], что

$$F[\exp(-x^2 t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2 t) \exp\left(-i\frac{2\pi v}{a}x\right) dx =$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{t^{1/2}} \exp\left(-\frac{\pi^2 v^2}{a^2 t}\right).$$

Вводя для удобства обозначение:

$$u_{v,\mu}^2 = \pi^2 v^2/a^2 + \pi^2 \mu^2/b^2$$

и полагая при необходимости либо  $\mu = 0$ , либо  $v = 0$ , получим

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp[-(x+ma)^2 t] = \frac{1}{a} \sum_{v=-\infty}^{\infty} \exp(i2u_{v,0}x) \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2 t) \exp(-i2u_{v,0}x) dx =$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{at^{1/2}} \sum_{v=-\infty}^{\infty} \exp(-u_{v,0}^2 t^{-1}) \exp(i2u_{v,0}x) =$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{at^{1/2}} \left[ 1 + 2 \sum_{v=1}^{\infty} \exp(-u_{v,0}^2 t^{-1}) \cos(2u_{v,0}x) \right] =$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{at^{1/2}} G_0(x, t),$$

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp[-(y+nb)^2 t] =$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{bt^{1/2}} \left[ 1 + 2 \sum_{\mu=1}^{\infty} \exp(-u_{0,\mu}^2 t^{-1}) \cos(2u_{0,\mu}y) \right] =$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{bt^{1/2}} G_0(y, t).$$

Подставив найденные разложения в формулу (5), приведем решеточную сумму  $S_p$  к следующему виду:

$$S_p = \frac{\pi}{ab\Gamma(p/2)} \int_0^{\infty} t^{p/2-2} \exp(-z^2 t) \times$$

$$\times G_0(x, t) G_0(y, t) dt. \tag{6}$$

Переходя к решеточным суммам  $S_5^{xx}$ ,  $S_5^{xy}$  и  $S_5^x$ , заметим, что

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dx} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp[-(x+ma)^2 t] = \\ & = -2t \sum_{m=-\infty}^{\infty} (x+ma) \exp[-(x+ma)^2 t], \end{aligned}$$

поэтому

$$\begin{aligned} & \sum_{m=-\infty}^{\infty} (x+ma) \exp[-(x+ma)^2 t] = \\ & = -\frac{\pi^{1/2}}{at^{1/2}} \frac{1}{2t} \frac{d}{dx} G_0(x, t) = -2 \frac{\pi^{1/2}}{at^{3/2}} \sum_{\nu=1}^{\infty} u_{\nu,0} \times \\ & \times \exp(-u_{\nu,0}^2 t^{-1}) \sin(2u_{\nu,0} x) = -\frac{\pi^{1/2}}{at^{3/2}} G_1(x, t). \end{aligned}$$

Еще одно дифференцирование дает

$$\begin{aligned} & \frac{d^2}{dx^2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp[-(x+ma)^2 t] = \\ & = -2t \frac{d}{dx} \sum_{m=-\infty}^{\infty} (x+ma) \exp[-(x+ma)^2 t] = \\ & = -2t \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp[-(x+ma)^2 t] + \\ & + 4t^2 \sum_{m=-\infty}^{\infty} (x+ma)^2 \exp[-(x+ma)^2 t], \end{aligned}$$

откуда следует, что

$$\begin{aligned} & \sum_{m=-\infty}^{\infty} (x+ma)^2 \exp[-(x+ma)^2 t] = \\ & = \frac{\pi^{1/2}}{at^{1/2}} \left[ \frac{1}{4t^2} \frac{d^2}{dx^2} G_0(x, t) + \frac{1}{2t} G_0(x, t) \right] = \\ & = \frac{\pi^{1/2}}{2at^{3/2}} G_0(x, t) - 2 \frac{\pi^{1/2}}{at^{5/2}} \sum_{\nu=1}^{\infty} u_{\nu,0}^2 \times \\ & \times \exp(-u_{\nu,0}^2 t^{-1}) \cos(2u_{\nu,0} x) = \\ & = \frac{\pi^{1/2}}{2at^{3/2}} G_0(x, t) - \frac{\pi^{1/2}}{at^{5/2}} G_2(x, t). \end{aligned}$$

Аналогичные преобразования приводят к выражениям:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=-\infty}^{\infty} (y+nb) \exp[-(y+nb)^2 t] = -2 \frac{\pi^{1/2}}{bt^{3/2}} \sum_{\mu=1}^{\infty} u_{0,\mu} \times \\ & \times \exp(-u_{0,\mu}^2 t^{-1}) \sin(2u_{0,\mu} y) = -\frac{\pi^{1/2}}{bt^{3/2}} G_1(y, t), \\ & \sum_{n=-\infty}^{\infty} (y+nb)^2 \exp[-(y+nb)^2 t] = \frac{\pi^{1/2}}{2bt^{3/2}} G_0(y, t) - \\ & - 2 \frac{\pi^{1/2}}{bt^{5/2}} \sum_{\mu=1}^{\infty} u_{0,\mu}^2 \exp(-u_{0,\mu}^2 t^{-1}) \cos(2u_{0,\mu} y) = \\ & = \frac{\pi^{1/2}}{2bt^{3/2}} G_0(y, t) - \frac{\pi^{1/2}}{bt^{5/2}} G_2(y, t). \end{aligned}$$

Решеточные суммы теперь можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} S_5^{xx} &= \frac{2\pi^{1/2}}{3ab} \int_0^{\infty} t^{-1/2} \exp(-z^2 t) G_0(x, t) G_0(y, t) dt - \\ & - \frac{4\pi^{1/2}}{3ab} \int_0^{\infty} t^{-3/2} \exp(-z^2 t) G_2(x, t) G_0(y, t) dt, \\ S_5^{yy} &= \frac{2\pi^{1/2}}{3ab} \int_0^{\infty} t^{-1/2} \exp(-z^2 t) G_0(x, t) G_0(y, t) dt - \\ & - \frac{4\pi^{1/2}}{3ab} \int_0^{\infty} t^{-3/2} \exp(-z^2 t) G_0(x, t) G_2(y, t) dt, \quad (7) \\ S_5^{xy} &= \frac{4\pi^{1/2}}{3ab} \int_0^{\infty} t^{-3/2} \exp(-z^2 t) G_1(x, t) G_1(y, t) dt, \\ S_5^x &= \frac{4\pi^{1/2}}{3ab} \int_0^{\infty} t^{-1/2} \exp(-z^2 t) G_1(x, t) G_0(y, t) dt, \\ S_5^y &= \frac{4\pi^{1/2}}{3ab} \int_0^{\infty} t^{-1/2} \exp(-z^2 t) G_0(x, t) G_1(y, t) dt. \end{aligned}$$

В формулах (6) и (7) фигурируют интегралы вида

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} t^{s-1} f(t) dt = \int_0^{\infty} t^{s-1} \exp(-z^2 t - u_{\nu,\mu}^2 t^{-1}) dt = \\ & = 2 \left( \frac{u_{\nu,\mu}}{z} \right)^s K_s(2u_{\nu,\mu} z), \end{aligned} \quad (8)$$

которые можно найти либо в таблицах преобразований Меллина [8], либо непосредственно в спра-

Параметры адсорбционной модели, использованные для расчета отдельных составляющих энергии межмолекулярного взаимодействия адсорбат – адсорбент

| Кристаллическая решетка графита                     |                   |                   | Монослой модификатора                            |  |              |   |                      |   |  |
|---|-------------------|-------------------|--|--|--------------|---|----------------------|---|--|
| $d = 0.3354$ нм                                     | $a_C = 0.4254$ нм | $b_C = 0.2456$ нм | $k = 38.285$ нм <sup>-2</sup>                    | $a = 2.25$ нм                                    | $b = 1.8$ нм | $\delta = 0.4$ нм   | $\delta_M = 0.41$ нм | $\kappa_M = 0.4\kappa$  |  |
| Координаты силовых центров молекул модификатора, нм |                   |                   | Координаты центров масс молекул модификатора, нм |  |              | Проекция дипольных моментов молекул модификатора, D   |                      |   |  |
| $j$   | $x_j$             | $y_j$             | $z_j$  | $k$  | $\mu_{Mk_x}$ | $\mu_{Mk_y}$  | $\mu_{Mk_z}$         | Параметры потенциалов взаимодействия<br>$\epsilon_C = 232.8$ Дж моль <sup>-1</sup><br>$\sigma_C = 0.376$ нм |  |
| 1   | -0.5              | 0                 | 0.4  | 1  | -2.5         | 0   | 0                    |   | $\epsilon_M = 1.25\epsilon_C$<br>$\sigma_M = 1.18\sigma_C$ |
| 2   | 0                 | 0                 | 0.425  | 2  | 2.5          | 0   | 0                    | $i$   |  |
| 3   | 0                 | 0                 | 0.375  | 1  | 0            | 0   | -2.5                 | 1, 3  |  |
| 4   | 0.5               | 0                 | 0.4  | 2  | 0            | 0   | 2.5                  | 2   |  |
| 5   | 0.625             | 0.9               | 0.4  | Координаты силовых центров молекул адсорбата, нм |              |   |                      | $j$   |  |
| 6   | 1.125             | 0.9               | 0.425  | $i$  | $x_i^0$      | $y_i^0$   | $z_i^0$              | 1, 4, 5, 8  |  |
| 7   | 1.125             | 0.9               | 0.375  | 1  | 0.057        | 0.139   | 0                    | 2, 3, 6, 7  |  |
| 8   | 1.625             | 0.9               | 0.4  | 2  | -0.023       | 0   | 0                    | 5 $\epsilon_C$  |  |
|   |                   |                   |  |  |              | Проекция дипольного момента молекулы адсорбата, D   |                      |   |  |
|   |                   |                   |  |  |              | $\mu_x^0$   | $\mu_y^0$            | $\mu_z^0$   |  |
|   |                   |                   |  |  |              | 0.25  | 0                    | 0   | 7 $\epsilon_C$   |
|   |                   |                   |  |  |              | Правила комбинирования  |                      |   |  |
|   |                   |                   |  |  |              | $\epsilon_{iC} = (\epsilon_i \epsilon_C)^{1/2}$ ,<br>$\epsilon_{iM} = (\epsilon_i \epsilon_M)^{1/2}$ ,<br>$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$ |                      |   |  |
|   |                   |                   |  |  |              | $\sigma_{iC} = (\sigma_i + \sigma_C)/2$ ,<br>$\sigma_{iM} = (\sigma_i + \sigma_M)/2$ ,<br>$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$                         |                      |   |  |

Примечание. Рассматриваются два варианта ориентации диполей модификатора – параллельно (||) или перпендикулярно (⊥) поверхности адсорбента;  $1 D = 3.33564 \times 10^{-30}$  Кл м.

вочной литературе в таблицах определенных интегралов от показательных функций [9, 10]. Здесь  $K_s(2u_{v,\mu}z)$  – функции Макдональда (модифицированные функции Бесселя), которые сводятся к элементарным функциям при полуцелом  $s$  (т.е. при  $s$ , равном половине нечетного числа) [11, 12].

Формулы для решеточных сумм  $S_6$  и  $S_{12}$  получаются из (6) с учетом (8):

$$S_6 = \frac{\pi}{ab} \left[ \frac{1}{2z^4} + 2 \sum_{v=1}^{\infty} \frac{u_{v,0}^2}{z^2} K_2(2u_{v,0}z) \cos(2u_{v,0}x) + \right. \\ \left. + 2 \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{u_{0,\mu}^2}{z^2} K_2(2u_{0,\mu}z) \cos(2u_{0,\mu}y) + \right. \\ \left. + 4 \sum_{v=1}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{u_{v,\mu}^2}{z^2} K_2(2u_{v,\mu}z) \cos(2u_{v,0}x) \cos(2u_{0,\mu}y) \right],$$

$$S_{12} = \frac{\pi}{ab} \left[ \frac{1}{5z^{10}} + \frac{1}{30} \sum_{v=1}^{\infty} \frac{u_{v,0}^5}{z^5} K_5(2u_{v,0}z) \times \right. \\ \left. \times \cos(2u_{v,0}x) \cos(2u_{0,\mu}y) + \right. \\ \left. + \frac{1}{30} \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{u_{0,\mu}^5}{z^5} K_5(2u_{0,\mu}z) \cos(2u_{v,0}x) \cos(2u_{0,\mu}y) + \right. \\ \left. + \frac{1}{15} \sum_{v=1}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{u_{v,\mu}^5}{z^5} K_5(2u_{v,\mu}z) \cos(2u_{v,0}x) \cos(2u_{0,\mu}y) \right].$$

Подставив их в (2), можно после несложных преобразований получить формулу для энергии дисперсионного взаимодействия адсорбат – модификатор:

$$\Phi_M = \frac{\pi}{ab} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \left[ \frac{\sigma_{ij}^{12}}{5z_{ij}^{10}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{z_{ij}^4} + \sum_{v=1}^{\infty} \Lambda_{v,0}(x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}) + \right. \\ \left. + \sum_{\mu=1}^{\infty} \Lambda_{0,\mu}(x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}) + 2 \sum_{v=1}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{\infty} \Lambda_{v,\mu}(x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}) \right], \quad (9)$$

где

$$\Lambda_{v,\mu}(x, y, z) = \left( \frac{\sigma_{ij}^{12} u_{v,\mu}^5}{30z^5} K_5(2u_{v,\mu}z) - \frac{4\sigma_{ij}^6 u_{v,\mu}^2}{z^2} K_2(2u_{v,\mu}z) \right) \cos(2u_{v,0}x) \cos(2u_{0,\mu}y).$$

Подставляя в формулу (3) решеточные суммы, определяемые формулами (7), и учитывая явный вид функций  $G_0$ ,  $G_1$  и  $G_2$ , а также представление соответствующих интегралов по формуле (8), можно получить окончательный результат для

энергии диполь-дипольного взаимодействия адсорбат – модификатор:

$$\Phi_{\mu\mu_M} = \frac{2N_A}{ab\varepsilon_0 \times 10^{-27}} \sum_k \left[ \sum_{v=1}^{\infty} M_{v,0}(x_k, y_k, z_k) + \right. \\ \left. + \sum_{\mu=1}^{\infty} M_{0,\mu}(x_k, y_k, z_k) + 2 \sum_{v=1}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{\infty} M_{v,\mu}(x_k, y_k, z_k) \right], \quad (10)$$

где

$$M_{v,\mu}(x, y, z) = u_{v,\mu} \exp(-2u_{v,\mu}z) \left[ \left( \mu_x \mu_{Mk_x} \frac{u_{v,0}^2}{u_{v,\mu}^2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \mu_y \mu_{Mk_y} \frac{u_{0,\mu}^2}{u_{v,\mu}^2} - \mu_z \mu_{Mk_z} \right) \cos(2u_{v,0}x) \cos(2u_{0,\mu}y) - \right. \\ \left. - (\mu_x \mu_{Mk_x} + \mu_y \mu_{Mk_y}) \frac{u_{v,0} u_{0,\mu}}{u_{v,\mu}^2} \sin(2u_{v,0}x) \sin(2u_{0,\mu}y) - \right. \\ \left. - (\mu_x \mu_{Mk_z} + \mu_z \mu_{Mk_x}) \frac{u_{v,0}}{u_{v,\mu}} \sin(2u_{v,0}x) \cos(2u_{0,\mu}y) - \right. \\ \left. - (\mu_y \mu_{Mk_z} + \mu_z \mu_{Mk_y}) \frac{u_{0,\mu}}{u_{v,\mu}} \cos(2u_{v,0}x) \sin(2u_{0,\mu}y) \right].$$

Потенциальная энергия молекулы в общем случае зависит от положения ее центра масс и ориентации относительно поверхности. Пусть  $x_i^0$ ,  $y_i^0$  и  $z_i^0$  – координаты  $i$ -го силового центра в системе координат, связанной с молекулой адсорбата;  $\varphi$ ,  $\theta$  и  $\psi$  – углы Эйлера, с помощью которых описывается вращение молекулы адсорбата;  $x^0$ ,  $y^0$  и  $z^0$  – координаты центра масс молекулы адсорбата в системе координат, связанной с адсорбентом,  $x_j$ ,  $y_j$  и  $z_j$  – координаты  $j$ -го силового центра модификатора также в системе координат, связанной с адсорбентом. Тогда с использованием матриц вращения [6, с. 450] и операций сложения, умножения на скаляр и произведения матриц [6, с. 392] громоздкую запись формул для  $x_{ij}$ ,  $y_{ij}$  и  $z_{ij}$  можно сделать более наглядной:

$$\begin{bmatrix} x_{ij} \\ y_{ij} \\ z_{ij} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x^0 \\ y^0 \\ z^0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \times \\ \times \begin{bmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_i^0 \\ y_i^0 \\ z_i^0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} x_j \\ y_j \\ z_j \end{bmatrix}.$$

Если  $x_k^0$ ,  $y_k^0$  и  $z_k^0$  — координаты центра масс  $k$ -й молекулы модификатора в элементарной ячейке, а центры диполей совпадают с центрами масс молекул, то аргументами диполь-дипольного потенциала в формуле (10) будут величины  $x_k = x^0 - x_k^0$ ,  $y_k = y^0 - y_k^0$  и  $z_k = z_0 - z_k^0$ . Поскольку вектор  $\mu$  дипольного момента молекулы адсорбата вращается вместе с ней, его проекции в связанной с адсорбентом системе координат также выражаются через углы Эйлера и соответствующие проекции  $\mu_x^0$ ,  $\mu_y^0$  и  $\mu_z^0$  в системе координат, связанной с молекулой адсорбата.

Расчет величины  $\Phi_M$  по формуле (9) можно проводить при достаточно больших  $z^0$ , когда тригонометрические ряды быстро сходятся. Для получения правильных значений  $\Phi_M$  при малых  $z^0$  проще вернуться к непосредственному суммированию по формуле (2), даже с учетом того, что при этом следует принимать во внимание довольно большое число элементарных ячеек монослоя. Кроме того, при малой плотности монослоя модификатора возможно встраивание молекулы адсорбата в его структуру. Даже если допустить, что встраивание молекулы адсорбата в монослой не приводит к изменениям в расположении молекул модификатора, формулу (9) в отличие от формулы (2) использовать для расчета потенциальной энергии адсорбированной молекулы нельзя. Можно, однако, дополнить потенциальную энергию адсорбированной молекулы еще одной составляющей, отвечающей ее взаимодействию с плоскостью равномерного распределения силовых центров. Соответствующее выражение в виде суммы по силовым центрам молекулы адсорбата получается путем упрощения формулы (1):

$$\Phi_M^0 = \pi k_M \sum_i \varepsilon_{iM} \left[ \frac{\sigma_{iM}^{12}}{5(z_i - \delta_M)^{10}} - \frac{\sigma_{iM}^6}{(z_i - \delta_M)^4} \right], \quad (11)$$

где параметры  $\varepsilon_{iM}$ ,  $\sigma_{iM}$  и  $k_M$  имеют тот же смысл, что и в случае взаимодействия  $i$ -го силового центра молекулы адсорбата с атомом углерода кристалла графита,  $\delta_M$  — расстояние от базисной грани кристалла графита до плоскости, в пределах которой равномерно распределены силовые центры модификатора.

Пусть длинные оси молекул модификатора лежат в плоскости, параллельной наружной плоскости кристалла графита и отстоящей от нее на расстоянии  $\delta$ . Если  $\delta_M \approx \delta$ , то основной вклад в суммарный потенциал взаимодействия адсорбат — модификатор при малых  $z^0$  (близких к  $\delta$  и  $\delta_M$ ) будет вносить потенциальная энергия  $\Phi_M^0$ . Величину  $\Phi_M$  придется рассчитывать только при таких  $z^0$ ,

при которых можно пользоваться формулой (9). Фактически теперь монослой модификатора моделируется двумя типами силовых центров — теми, которые ответственны за *анизотропную составляющую*  $\Phi_M$ , и теми, которые, будучи равномерно распределенными, в плоскости, параллельной базисной грани кристалла графита, дают *изотропную составляющую*  $\Phi_M^0$  потенциала взаимодействия адсорбат — модификатор.

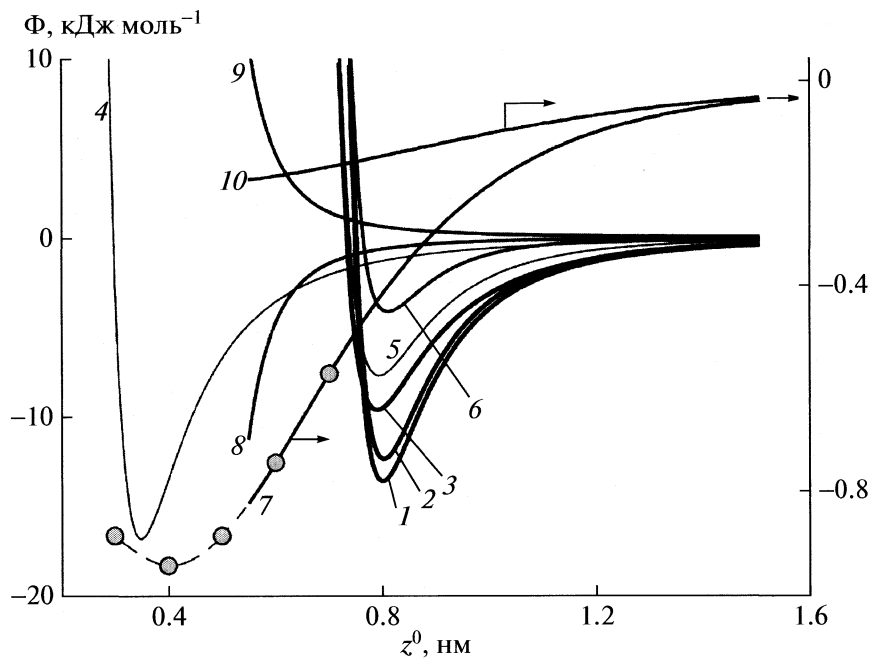
Таким образом, суммарная потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий адсорбат — модифицированный адсорбент может быть представлена как

$$\Phi = \Phi^0 + \Phi_M^0 + \Phi_M + \Phi_{\mu\mu_M}. \quad (12)$$

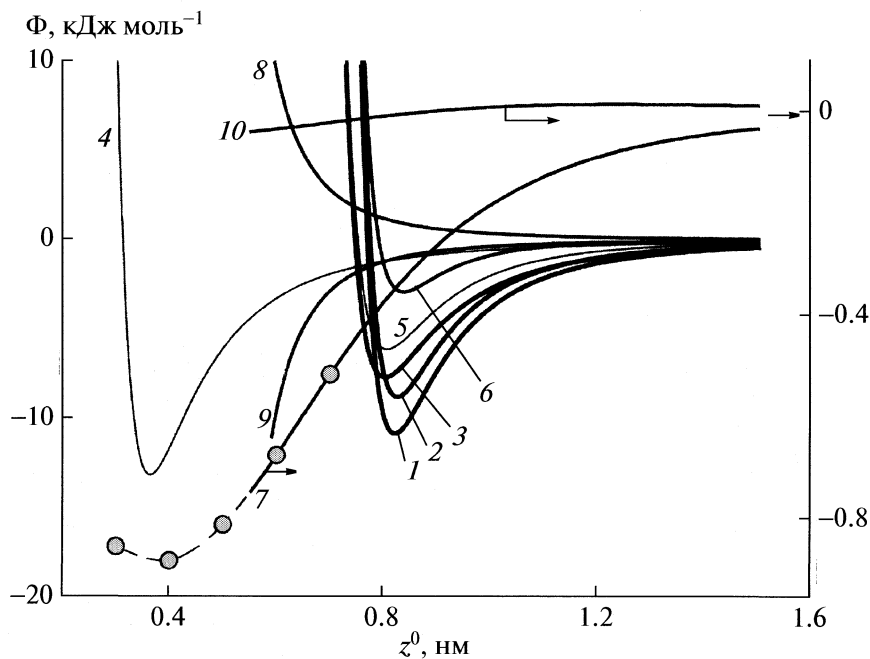
В качестве примера рассмотрим расчет отдельных составляющих и суммарной величины потенциальной энергии для сравнительно простой адсорбционной системы, параметры которой даны в таблице. Эти параметры не соответствуют какой-либо конкретной экспериментальной системе, их выбор в достаточной степени условен. Тем не менее, анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, пригодна ли рассматриваемая модель в принципе для расчета правдоподобных значений энергии межмолекулярных взаимодействий адсорбат — модифицированный адсорбент.

Результаты, представленные на рис. 1 и 2, соответствуют трем положениям проекции центра масс молекулы адсорбата: I — кривые 1, 6, 8; II — 2, 4, 5, 9, III — 3, 7 и 10.

Потенциалы  $\Phi^0$  и  $\Phi_M^0$  зависят при данной ориентации адсорбированной молекулы относительно поверхности адсорбента только от координаты  $z^0$ , поэтому при постоянстве эйлеровых углов и варьировании только  $x^0$  и  $y^0$  они не меняются. Потенциал  $\Phi_M$  один и тот же в положениях I и II, поскольку при этом совпадают проекции центров масс молекулы адсорбата и ближайшей к ней молекулы модификатора. Вместе с тем, диполи молекул ориентированы друг относительно друга по-разному: в положении I  $\mu \uparrow \downarrow \mu_M$ , что отвечает электростатическому притяжению адсорбат — модификатор ( $\Phi_{\mu\mu_M} < 0$ ) при ориентации диполей параллельно поверхности адсорбента и электростатическому отталкиванию ( $\Phi_{\mu\mu_M} > 0$ ) при ориентации диполей перпендикулярно поверхности адсорбента (в этом случае  $\mu$  и  $\mu_M$  лежат на одной прямой), в положении II  $\mu \uparrow \uparrow \mu_M$ , поэтому знак диполь-дипольного потенциала меняется на противоположный. Соответственно суммарная потенциальная энергия в положениях I и II различна. Если центр масс молекулы адсорбата проецируется между молекулами модификатора (положение III), то величины  $\Phi_M$  и  $\Phi_{\mu\mu_M}$  малы по сравнению с остальными



**Рис. 1.** Потенциальная энергия  $\Phi$  межмолекулярного взаимодействия адсорбат – модифицированный адсорбент (кривые 1–3) и ее составляющие:  $\Phi^0$  (4),  $\Phi_M^0$  (5),  $\Phi_M$  (6, 7),  $\Phi_{\mu\mu M}$  (кривые 8–10) при различных положениях центра масс молекулы адсорбата и эйлеровых углах  $\varphi = \theta = \psi = 0$ ; диполи молекул модификатора параллельны поверхности адсорбента, остальные параметры модели приведены в таблице;  $x^0 = y^0 = 0$  (1, 8);  $x^0 = a/2, y^0 = b/2$  (2, 9);  $x^0 = 0, y^0 = b/2$  (3, 10).



**Рис. 2.** Потенциальная энергия  $\Phi$  межмолекулярного взаимодействия адсорбат – модифицированный адсорбент и ее составляющие при различных положениях центра масс молекулы адсорбата и эйлеровых углах  $\varphi = \psi = 0, \theta = \pi/2$ ; диполи молекул модификатора перпендикулярны поверхности адсорбента, остальные параметры модели приведены в таблице; обозначения см. рис. 1.

ми составляющими потенциальной энергии. Эта ситуация интересна однако тем, что именно здесь при малых  $z^0$  расчет величины  $\Phi_M$  по формуле (9) не дает никаких преимуществ по сравнению с непосредственным суммированием по формуле (2). Там, где расчет возможен обоими способами, результаты прекрасно согласуются друг с другом: точки – результат непосредственного суммирования – лежат на соответствующих кривых и продолжают их в сторону уменьшения  $z^0$ .

Таким образом, справедливость формулы (9) сомнений не вызывает. Точно так же может быть верифицирована и формула (10) для расчета диполь-дипольного потенциала. Следует отметить, что при прохождении молекулы сквозь слой силовых центров модификатора (т.е. при  $z^0 = \delta$ ) потенциальная энергия  $\Phi_M$ , рассчитанная по формуле (2), имеет вполне определенную величину. Кроме того, очевидно, что зависимость  $\Phi_M(z^0)$ , изображенная на рис. 1, должна быть симметрична относительно вертикальной линии  $z^0 = \delta$ , а та же зависимость на рис. 2 – нет, поскольку поворот нелинейной молекулы адсорбата на угол  $\theta = \pi/2$  приводит к тому, что ее положение над слоем силовых центров модификатора (при  $z^0 > \delta$ ) не будет эквивалентным положению под слоем (при  $z^0 < \delta$ ). Это, правда, не очень существенно, если рассматривается непроницаемый для молекул адсорбата слой модификатора.

Введение дополнительной изотропной составляющей  $\Phi_M^0$  решает проблему расчета анизотропного потенциала  $\Phi_M$  по формуле (9), причем плотность силовых центров в слое модификатора, ответственных за величину  $\Phi_M$ , действительно может быть значительно меньше максимально возможной величины. Необходимо однако понимать, что такой искусственный прием оправдан только тогда, когда действительно есть основания считать слой модификатора, нанесенный на поверхность адсорбента, непроницаемым для адсорбированных молекул. В противном случае от введения составляющей  $\Phi_M^0$  придется, по-видимому, отказаться. Еще один аргумент в пользу введения величины  $\Phi_M^0$  связан с тем, что таким образом можно попытаться скомпенсировать неполноту модели в пла-

не детализации строения молекул мезогенного модификатора. Сложно, если вообще возможно, отождествить силовые центры, взаимодействие с которыми описывается потенциалом  $\Phi_M$ , с какими-то фрагментами реальных молекул мезогенов, в связи с чем учет в модели дополнительной плоскости равномерного распределения некоторых “усредненных” силовых центров, по-видимому, позволит путем подбора параметров  $\epsilon_M$ ,  $\sigma_M$ ,  $\delta_M$  и  $\kappa_M$  сравнительно просто добиться соответствия рассчитанных и экспериментальных значений термодинамических характеристик адсорбции для какой-либо конкретной адсорбционной системы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов С.Ю., Лапшин С.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 2051.
2. Соколова Е.П., Смирнова Н.А. Межмолекулярные взаимодействия. Основные понятия: Учебн. пособие для ун-тов. СПб.: Санкт-Петербургский ун-т, 2008. 225 с.
3. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
4. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
5. Степанец Г.Ф., Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 11. С. 2746.
6. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1977. 832 с.
7. Зигмунд А. Тригонометрические ряды. Т. 1. М.: Мир, 1965. С. 116.
8. Бейтмен Г., Эрдейи А. Таблицы интегральных преобразований. Т. 1. Преобразования Фурье, Лапласа, Меллина. М.: Наука, 1969. С. 274.
9. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1963. С. 356.
10. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. Т. 1. Элементарные функции. М.: Физматлит, 2003. С. 277.
11. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 195–199, 261–263.
12. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 2. Функции Бесселя, функции параболического цилиндра, ортогональные многочлены. М.: Наука, 1974. 296 с.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.232:546.221

О ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ  
В ПРОЦЕССАХ ГИБЕЛИ ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА  
В ТелЛУРИДЕ КАДМИЯ

© 2010 г. Г. Ф. Новиков, А. А. Маринин, М. В. Гапанович, Е. В. Рабенюк

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области  
E-mail: ngf@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.06.2009 г.

Методом СВЧ-фотопроводимости изучена кинетика гибели носителей тока, генерируемых импульсами азотного лазера, в теллуриде кадмия *n*- и *p*-типа. Исследованы зависимости формы и амплитуды спадов фотоотклика от температуры и интенсивности света. Установлено, что спады фотоотклика состояли из “быстрой” (при  $t < 30$  нс) и “медленной” (при  $t > 50$  нс) компонент. При больших временах получена линейная зависимость фотоотклика от логарифма времени; форма спадов медленной компоненты практически не зависела от температуры. Предполагается, что медленная компонента спада фотоотклика отражает процесс гибели захваченных в ловушки зарядов вследствие туннельной рекомбинации.

Твердые растворы на основе теллурида кадмия – перспективные материалы для использования в различных технических приложениях [1–3]. Особое место они занимают в разработках активной среды детекторов рентгеновского излучения, в частности, детекторов для интроскопии человека, предназначенных для работы с низкой дозой нагрузки. Для обычно используемого токового режима работы таких детекторов доля вытянутых полей на электроды зарядов – ключевой параметр, определяющий качество среды. Наличие процессов, конкурирующих с процессом разделения зарядов (рекомбинация свободных электронов и дырок, захват носителей тока на примесные центры – электронные и дырочные ловушки и т.д.), значительно снижает эффективность работы таких датчиков. Поэтому недостаток сведений о количественных характеристиках процессов гибели свободных зарядов в средах на основе теллурида кадмия, а также их связи с особенностями структуры существенно затрудняет разработку новых материалов и, таким образом, проведение оценок предельных характеристик устройств.

Ранее [3, 4] для исследований кинетики и механизма гибели носителей тока в теллуриде кадмия был применен метод СВЧ-фотопроводимости. Было обнаружено, что при генерации носителей тока лазерным импульсом спад фотоотклика после выключения импульса света, как правило, состоит из двух компонент. При относительно низких интенсивностях света быстрая компонента спада (экспоненциальная) отвечала гибели носителей тока первого порядка, чаще всего это был процесс захвата электрона в ловушки, создаваемые структурными дефектами или акцепторными

примесями. При высоких интенсивностях света быстрая компонента спада соответствовала процессу второго порядка кинетики и определялась электрон-дырочной рекомбинацией свободных зарядов.

Интерпретации природы медленной компоненты спада в работах, посвященных исследованиям кинетики гибели носителей тока в соединениях типа  $A^IVB^{VI}$  [5],  $A^{II}B^{VI}$  [6],  $A^{IV}B^{VI}$  [7], в целом менее определены и более индивидуальны. Это, вероятно, связано с сильной зависимостью механизма гибели захваченных носителей тока от концентрации межзельных ионов и энергетического распределения ловушек электронов и дырок в каждом из веществ этих групп. Для выяснения природы медленной компоненты фотоотклика СВЧ-фотопроводимости в теллуриде кадмия в данной работе изучена кинетика фотоотклика при разных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были синтезированы поликристаллические образцы теллуриды кадмия *n*- и *p*-типа [4]. Измерения проводились методом СВЧ-фотопроводимости (диапазон частот 36 ГГц). Методика детально описана в работах [7–9]. Образец малого объема размещался в центре резонатора, в пучности электрического поля. Коэффициент отражения СВЧ-волны был  $\leq 6\%$ , так что изменения отраженной мощности  $\Delta P$  были пропорциональны изменениям проводимости образца. Временное разрешение установки определялось добротностью нагруженного резонатора ( $Q_L \sim 300$ ) и составляло  $\leq 5$  нс. Нижняя граница полосы ча-

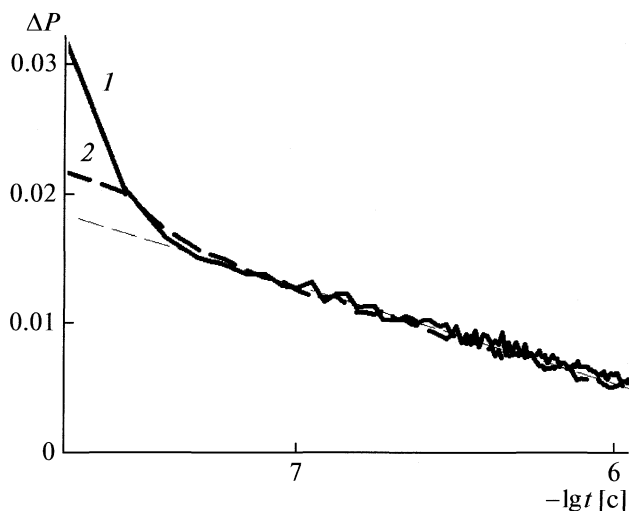


Рис. 1. Спады фотоотклика в образце *p*-типа при двух температурах: 1 – 295; 2 – 143 К. Значения фотоотклика совмещены при  $t = 80$  нс. Отсчет времени от начала импульса лазера.

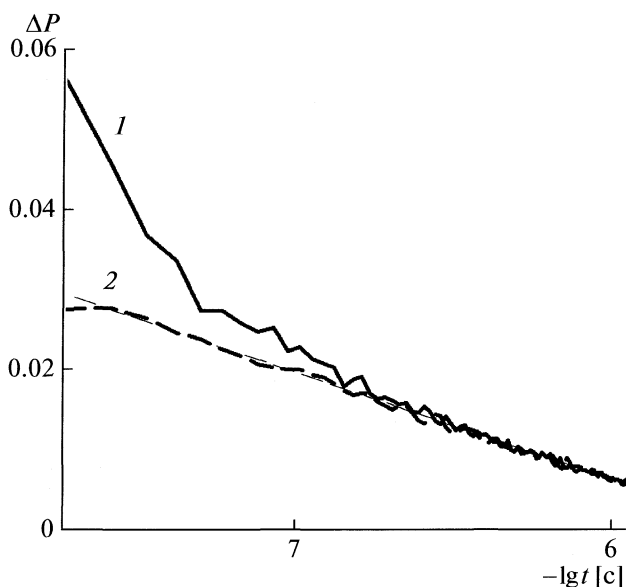
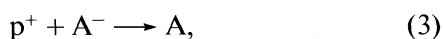
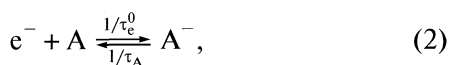
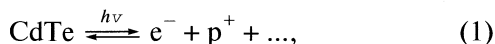


Рис. 2. Спады фотоотклика при двух температурах в образце *n*-типа; 1 – 295; 2 – 133 К. Значения фотоотклика совмещены при  $t = 200$  нс.

стот регистрирующего тракта была 0.05 МГц. Фотопроводимость возбуждали импульсами азотного лазера ЛГИ-505 ( $\lambda = 337$  нм,  $\tau_{\text{имп}} = 8$  нс). Максимальная интенсивность (доза) света за импульс была  $4 \times 10^{14}$  квант  $\text{см}^{-2}$  за импульс. Измерения проводились в диапазоне 140–295 К.

В исследуемых образцах, как и в работах [3, 4], при включении света фотоотклик сначала нарастал, а затем после окончания лазерного импульса, пройдя максимальное значение  $\Delta P_{\text{max}}$ , спадал до нуля (рис. 1). Форма отклика не менялась при освещении, что позволяло усреднять результаты по 50–100 измерениям. Можно представить себе следующий набор процессов с участием электронов и дырок в CdTe:



Фотогенерированные в прямой реакции (1) электроны  $e^-$  и дырки  $p^+$  могут участвовать в нескольких процессах: в бимолекулярной рекомбинации (обратная реакция (1)), в процессах захвата электронными (A) и дырочными (P) акцепторами (2) и (4), в рекомбинации с захваченными зарядами ( $A^-$  и  $P^+$ ). Захваченные носители тока могут термически освобождаться из ловушек в обратных реакциях (2) и (4) и повторно давать вклад в проводимость. Заметим, что, учитывая наблюдае-

мую практически линейную зависимость амплитуды фотоотклика от интенсивности падающего света, можно обратную реакцию бимолекулярной рекомбинации в (1) не учитывать. Процесс (6) в предлагаемой модели обсудим ниже.

Условно экспериментальные спады фотоотклика  $\Delta P(t)$  после окончания импульса света можно разделить на две компоненты: быструю ( $< 30$  нс) и медленную ( $> 50$  нс). Анализ зависимости фотоотклика от частоты электрического поля показал [4], что для исследуемых образцов вклад сдвига резонансной частоты в фотоотклик на резонансной частоте пренебрежимо мал. На этом основании, учитывая также литературные данные, быструю компоненту наблюдаемого фотоотклика можно связать с процессом (1), а медленную компоненту – с участием в фотопроводимости электронов, повторно освобожденных теплом из ловушек в обратной реакции (2). Действительно, согласно [10], фотопроводимость даже в *p*-CdTe определяется подвижными электронами. Отметим также, что совместный анализ кинетики спадов СВЧ-фотопроводимости и фотодиэлектрического эффекта показал, что к началу медленной компоненты спада между зонами и захваченными состояниями устанавливается равновесие по носителям тока.

Изменение температуры по-разному влияло на форму, амплитуду и характеристическое время спада быстрой и медленной компоненты спада  $\Delta P(t)$ . На рис. 1 и 2 приведены экспериментально полученные СВЧ-фотоотклики для CdTe *n*- и *p*-типа при 295 и 133–143 К. Видно, что медленная компонента СВЧ-фотоотклика для чистого CdTe

практически не зависит от температуры и линейно зависит от логарифма времени.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом изложенного выше для описания медленной компоненты спада нет необходимости рассматривать полную модель, соответствующую процессам (1)–(6). Действительно, бимолекулярная рекомбинация привела бы к нелинейной зависимости от интенсивности света. По-видимому, также нет необходимости учитывать процессы рекомбинации свободных с локализованными в ловушках зарядов, поскольку кинетика такой рекомбинации должна была бы показать экспоненциальный закон спада [11, 12].

Как уже отмечалось, особого обсуждения требует процесс (6). Естественно предположить, что этому процессу соответствует парный механизм рекомбинации. Важная роль таких пар в релаксационных процессах в соединениях  $A^{IV}B^{VI}$  отмечалась в [13] в связи с исследованиями фотодиэлектрического эффекта. Так как радиус Онзагера в теллуриде кадмия невелик, ( $r_c = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \approx 5.5$  нм), то наибольшую эффективность парного процесса следует ожидать вблизи различного рода дефектов, в том числе вблизи дислокаций, границ двойникования, межзеренных границ и т.д. ( $k_B$  – константа Больцмана). Осуществляться такая рекомбинация может по туннельному механизму.

Если принять сделанные предположения и для упрощения учитывать лишь один носитель тока – например, электроны, то можно записать систему обыкновенных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{\tau_c^0}n + \frac{1}{\tau_A}[A^-], \\ \frac{d[A^-]}{dt} = +\frac{1}{\tau_c^0}n - \frac{1}{\tau_A}[A^-] - \frac{1}{\tau_T}[A^-]. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь третий член в правой части уравнения (7) соответствует рекомбинации пар. Для медленной компоненты достаточно рассмотреть квазистационарный случай. В этом предположении для достаточно больших времен  $[A^-] \approx (\tau_A/\tau_c^0)n$ , где  $n$  – концентрация свободных электронов в зоне проводимости. Учитывая, что суммарный заряд в системе должен сохраняться, легко получить приближенное решение

$$n = n_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_T\tau_c^0 + \tau_A}\right\}, \quad (8)$$

где вероятность туннельного процесса и время термического освобождения зарядов из ловушек определяются как

$$\begin{aligned} \tau_T^{-1} &= \tau_T^{-1}(x) = f_0 \exp\left[-\frac{2}{\hbar}(2mE)^{1/2}x\right], \\ \tau_A &= f_0^{-1} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (9)$$

здесь  $m$  – масса электрона,  $E$  – высота барьера или глубина ловушки,  $x$  – ширина барьера. Сразу заметим, что при  $\tau_c^0 \ll \tau_A$  выражение (8) не содержит температурной зависимости, что отвечает эксперименту. Однако в отличие от экспериментальных данных зависимость (8) имеет вид экспоненциальной функции. В то же время закон спада сильно меняется при наличии распределения барьеров по ширине. Новый закон спада можно получить интегрированием (8) по  $x$

$$n(t) = n_0 \int_{x_1}^{x_2} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_T(x)\tau_c^0 + \tau_A}\right\} dx. \quad (10)$$

При достаточно широком однородном распределении барьеров по толщине от  $x_1$  до  $x_2$  выражение (10) дает линейную зависимость концентрации зарядов от логарифма времени, что согласуется с данными рис. 1 и 2. Зависимость (10) близка к обсуждавшейся в ряде работ по радиационной химии в 70-х годах прошлого века. Так, в [14, 15] впервые была найдена линейная зависимость концентрации от логарифма времени при аналогичных предположениях в связи с проблемой накопления зарядов при радиационном воздействии на органические вещества.

В заключение отметим, что наблюдаемые различия в скорости спадов фотоотклика в образцах  $n$ - и  $p$ -типа (см. рис. 1 и 2) невелики (они вызваны различиями в быстрых компонентах). Это свидетельствует в пользу предлагаемой модели, если принять во внимание естественную близость свойств барьеров в обоих образцах. Напротив, в легированных образцах можно ожидать существенных различий в кинетике гибели зарядов из-за возможного влияния легирующих примесей на энергетическое и пространственное распределение барьеров, например, вследствие эффекта самокомпенсации [16].

Авторы выражают свою признательность Н.А. Радычеву за помощь в проведении экспериментов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клевков Ю.В., Колосов С.А., Медведев С.А., Плотников А.Ф. // ФТП. 2001. Т. 35. № 10. С. 1192.
2. Клевков Ю.В., Колосов С.А., Плотников А.Ф. // Там же. 2006. Т. 40. № 9. С. 1028.

3. Рабенко Е.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф., Один И.Н. // Там же. 2009. Т. 43. № 7. С. 878.
4. Гапанович М.В., Радычев Н.А., Рабенко Е.В. и др. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 10. С. 1190.
5. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Алфимов М.В. // Химия выс. энергий. 2005. Т. 39. № 3. С. 204.
6. Новиков Г.Ф., Радычев Н.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 5. С. 856.
7. Сермакашева Н.Л., Новиков Г.Ф., Шульга Ю.М., Семенов В.Н. // ФТП. 2004. Т. 38. № 4. С. 395.
8. Novikov G.F., Golovanov B.I. // J. Imaging Sci. 1995. V. 39. № 6. P. 520.
9. Новиков Г.Ф., Маринин А.А. // Конденс. среды и межфаз. гран. 2009. № 2.
10. Лашкарев В.Е., Шейнкман М.К., Любченко А.В. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев: Наук. думка, 1981.
11. Новиков Г.Ф. // ЖНиПФ. 1997. Т. 42. № 6. С. 3.
12. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Голованов Б.И. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 4. С. 88.
13. Радычев Н.А., Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Метелева Ю.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 2096.
14. Михайлов А.И. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 1. С. 136.
15. Аниколенко В.А., Михайлов А.И. // Там же. 1976. Т. 230. № 1. С. 102.
16. Mochizuki K. // J. Cryst. Grow. 2000. V. 214/215. P. 9.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ С ПОРИСТЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ  
ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА

© 2010 г. Ю. В. Патрушев\* \*\* , О. А. Николаева\* , В. Н. Сидельников\*

\* Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

\*\* Новосибирский государственный университет

E-mail: patrush@catalysis.ru

Поступила в редакцию 14.05.2009 г.

Разработан способ приготовления поликапиллярной колонки с пористым слоем на основе сополимера стирола и дивинилбензола. Показано, что колонка позволяет с высокой скоростью разделять углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> и кислородсодержащие соединения. Исследованы основные хроматографические свойства колонок.

Одним из путей существенного ускорения хроматографического процесса в газовой хроматографии является использование поликапиллярных колонок (ПКК), позволяющих проводить экспрессные разделения при незначительном перепаде давлений [1]. В настоящее время существуют ПКК как для газожидкостной, так и для газоадсорбционной хроматографии с пористым слоем на основе оксида алюминия [2] и на основе органического сорбента политриметилсилилпропина (ПТМСП) [3].

Тем не менее, существующий ассортимент разработанных и исследованных колонок для газоадсорбционной поликапиллярной хроматографии будет не полон, если не будет включать колонки с пористым слоем из сополимеров дивинилбензола (ДВБ). На основе данных полимеров синтезируют сорбенты Porapak, Chromosorb и Hayesep для приготовления насадочных колонок, а так же готовят капиллярные колонки с пористым слоем различной полярности [4–7]. Ниша использования этих колонок определена возможностью их применения в одновременном анализе полярных и неполярных соединений, водных растворов, а так же возможностью работы с кислыми и щелочными средами.

Существуют два подхода к созданию пористого слоя в капиллярной колонке. Один из них, суспензионный [8], основан на внесении заранее подготовленного сорбента в виде суспензии в капилляр и его фиксации на внутренней поверхности капилляра. Таким способом, как правило, готовят капиллярные колонки с неорганическими сорбентами. Другой способ предполагает синтез слоя сорбента непосредственно внутри капилляра [9]. Суспензионный метод не может быть реализован в капиллярах малого диаметра, из которых состоит ПКК [2] ввиду того, что частицы суспензии могут быть соизмеримы с диа-

метром капилляра, поэтому в работе использовали способ создания пористого слоя, основанный на синтезе сорбента непосредственно в капиллярах колонок.

Целью данной работы была разработка методики приготовления поликапиллярных колонок со слоем сорбента на основе сополимера ДВБ — стирол для сверхбыстрого анализа, а так же исследование свойств приготовленных колонок.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для образования пористого слоя внутри каждого из капилляров ПКК инициируют реакцию радикальной полимеризации ДВБ и стирола в среде растворителя, что приводит к осаждению полимера на стенке капилляра. Растворителем выступает смесь спиртов. Помимо растворительной функции эта смесь играет роль порообразователя, которая формирует систему пор сорбента.

Для приготовления ПКК прямую стеклянную многоканальную трубку длиной 0.32 м состоящую из 1400 капилляров диаметром 36 мкм сушили в потоке сухого аргона при температуре 250°C в течение двух часов. Затем трубку охлаждали до комнатной температуры и заполняли смесью реагентов следующего состава: ДВБ : стирол : 2-этилбутанол : *трет*-бутанол : 5% раствор перекиси бензоила в бензоле в соотношении 3 : 1 : 20 : 13 : 1 по объему. Все реактивы производства Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany. После заполнения многоканальной трубки ее концы запаивали на газовой горелке и в горизонтальном положении помещали в воздушный термостат хроматографа Цвет-800 нагретый до температуры 75 ± 0.3°C на 4 ч. За это время происходило образование трехмерного полимера, который не растворяется в реакционной среде и оседает на стенке капилляра. После синтеза растворитель с мо-

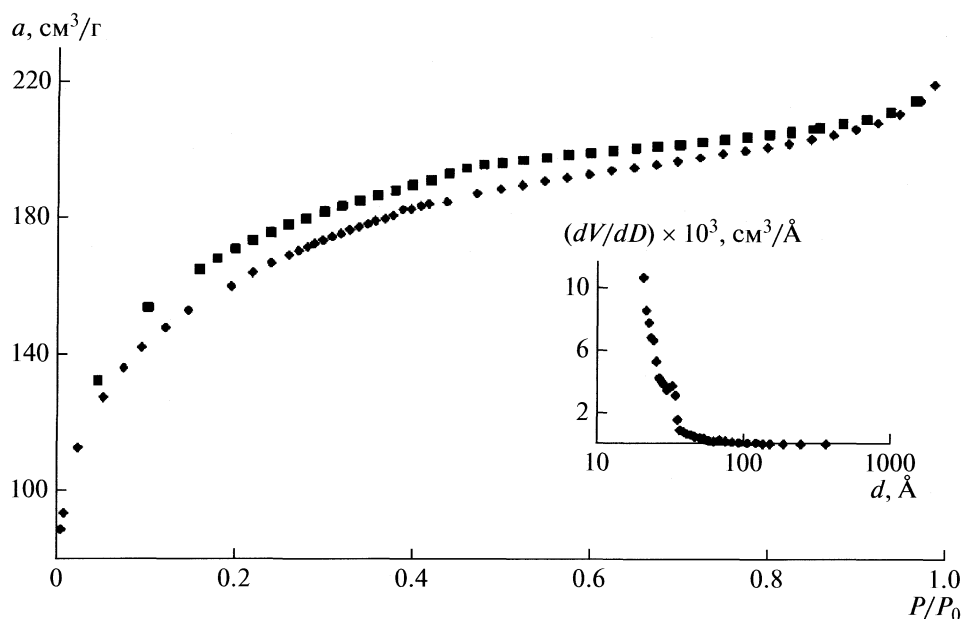


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота при 77 К на сорбенте ДВБ-СТ. На вставке – распределение пор по диаметрам ( $d$ ) для этого же материала.

номера, не вступившими в реакцию, удаляли путем продувки колонки аргоном или азотом при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Для окончательного удаления исходных реагентов колонку продували аргоном с программированием температуры со скоростью 4 К/мин от  $40^\circ\text{C}$  до  $220^\circ\text{C}$ , после чего колонку выдерживали при конечной температуре в течение 2 ч. После кондиционирования колонка была готова для использования.

Исследования хроматографических свойств приготовленных колонок проводили на газовом хроматографе СоЛЮ-3620 производства ОАО «Современное аналитическое оборудование» (Новосибирск) с пламенно-ионизационным детектором. Для ввода пробы использовали быстродействующий пневматический инжектор, описанный в [2], который дает возможность вводить пробу за время на 20–100 мс. В качестве газа-носителя использовался азот. Использованные для тестирования газобразные и жидкие смеси были приготовлены путем смешения индивидуальных компонентов.

Изотермы адсорбции азота на приготовленном сорбенте снимали при 77 К на приборе Autosorb-6В (Quantachrome, США). Перед измерением образцы тренировали в вакууме при  $200^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ, распределение пор по размерам – методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) по адсорбционной ветви.

Определение толщины синтезированной пленки сорбента в колонке проводили с помощью элек-

тронного сканирующего микроскопа JSM-6460LV (JEOL, Япония).

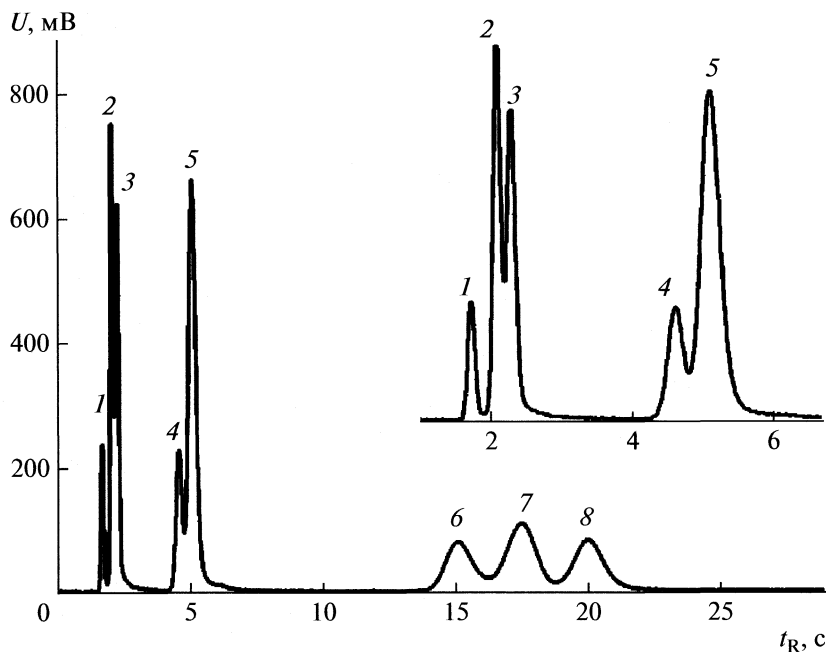
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сам по себе монолитный полимер не может быть хроматографическим материалом, поскольку для его использования в качестве сорбента необходимо, чтобы он обладал структурой пор определенного размера, обеспечивающих достаточно высокие значения удельной поверхности.

В настоящее время нет четкого представления о том, за счет чего происходит порообразование в системе ДВБ – стирол, и, соответственно, нет возможности предсказать параметры пористости в полимере. Так, в работе [10] описано влияние растворителей различной природы на образование пористой системы ДВБ. Вместе с тем, нет никаких рекомендаций, позволяющих предсказать на стадии полимеризации реологию будущего сорбента.

Для измерения удельной поверхности сорбента данный материал был синтезирован вне колонки. Поскольку синтез в запаянной колонке сопровождается повышением давления в ней, то получение сорбента для измерения площади поверхности проводили в запаянной стеклянной трубке при тех же условиях, что и синтез в капиллярах ПКК. Полученный материал подвергали тем же процедурам, что пористый слой в колонке.

На рис. 1 приведена изотерма адсорбции азота при 77 К. Удельная поверхность синтезированного материала составила  $570 \text{ м}^2/\text{г}$ . Распределение пор по радиусам для сорбента находится в широ-



**Рис. 2.** Разделение углеводородов  $C_1$ – $C_4$  на колонке длиной 0.32 м, температура разделения  $70^\circ\text{C}$ , газ-носитель — азот,  $p = 0.6$  атм, детектор — ПИД; 1 — метан, 2 — этилен, 3 — этан, 4 — пропилен, 5 — пропан, 6 — изобутан, 7 — бутен, 8 — бутан.

ком диапазоне от минимально регистрируемого значения 1.7 нм до примерно 50 нм. Максимальный объем приходится на микропоры менее 2 нм.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что пористый слой, локализованный на стенке капилляров ПКК, имеет толщину примерно 1 мкм. Пленка сорбента локализована равномерно по внутренней стенке капилляра, но в некоторых случаях поверх пленки наблюдаются сферические образования диаметром 1–3 мкм.

На рис. 2 приведена хроматограмма разделения углеводородов  $C_1$ – $C_4$  на приготовленной ПКК длиной 0.32 м. Эффективность по последнему пику (бутан) составляет  $\sim 1750$  теоретических тарелок (т. т.).

Приготовленная колонка позволяет с высокой скоростью разделять углеводороды  $C_1$ – $C_4$  при хорошем разрешении пиков метана и этана. При этом процесс разделения проходит при относительно высокой температуре  $70^\circ\text{C}$ , чего невозможно добиться при использовании ПКК на основе оксида алюминия [2]. Поэтому ПКК с сополимером ДВБ — стирол может оказаться наиболее эффективным инструментом для экспрессного разделения легких углеводородов при хроматографическом определении компонентного состава горючих газов или решении задач, связанных с газовым каротажем.

Помимо разделения легких углеводородов колонка позволяет разделять и кислородсодержащие соединения, как это следует из рис. 3. Эф-

фективность по последнему пику (этилацетату) составляет  $\sim 1900$  т. т.

Как большинство колонок с пористым слоем на основе сополимера ДВБ — стирол, ПКК позволяет проводить разделение веществ самых различных химических классов. По своей селективности колонка схожа с насадочными колонками, заполненными сорбентами Porapak Q (Sigma-Aldrich Inc.) или Hayesep P (Hayes Separations Inc.), однако скорости разделения, полученные при использовании ПКК в 60–100 раз превышают те, что получены на традиционных насадочных колонках.

При исследовании оптимальной скорости газа носителя оказалось, что колонка имеет четкий минимум ВЭТТ в области потоков газа-носителя (азот) 60–80 мл/мин, что близко к минимуму ВЭТТ для колонок с оксидом алюминия, но меньшее, чем это было найдено для органического адорбента ПТМСП, для которого данный оптимум находится в области 110–120 мл/мин. Следует отметить, что оптимальному значению скорости потока газа-носителя соответствует давление 0.6–0.8 атм на входе в колонку.

Известно [11], что для поликапиллярных колонок зависимость эффективности от фактора удерживания имеет иной вид, чем для других типов колонок. На рис. 4 приведена зависимость эффективности колонки от фактора удерживания полученная для этилацетата. Для определения времени выхода несорбирующегося компонента

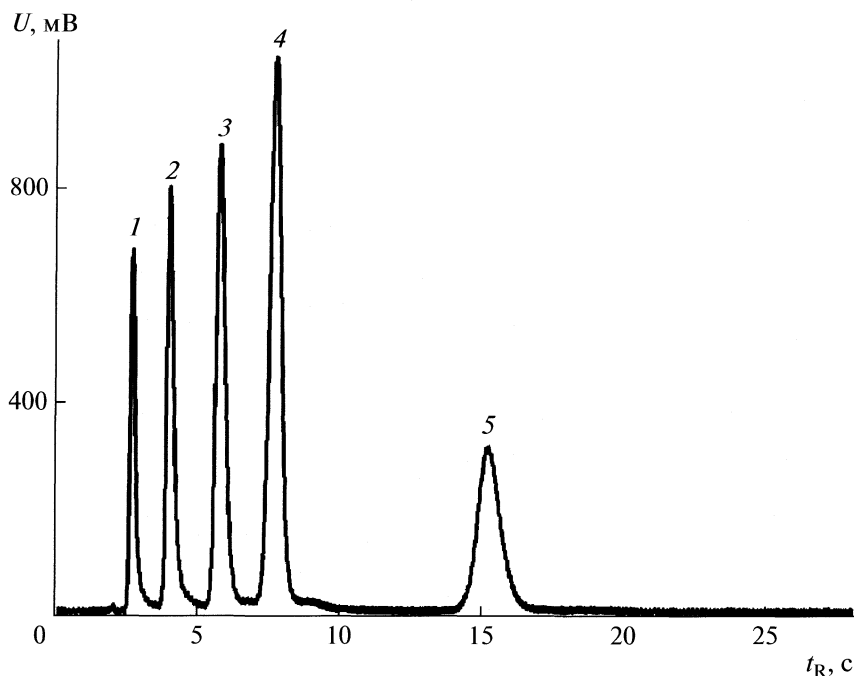


Рис. 3. Разделение кислородсодержащих соединений на ПЭК длиной 0.32 м. Температура разделения 140°C, детектор – ПИД; 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – ацетон, 4 – пентан, 5 – этилацетат.

использовали метан. Видно, что эффективность колонки увеличивается с увеличением фактора удерживания от 1000 т. т. при  $k = 0$ , до примерно 1900 т. т. при  $k > 10$ . Данное свойство колонки объясняется эффектом коллектива капилляров, и объяснение его можно найти в работах [2, 11]. Увеличение эффективности с увеличением фактора удерживания проявляется в том, что чем ближе выходит вещество к несорбируемому

компоненту, тем хуже его хроматографическая эффективность. Для монокапиллярной колонки наблюдается обратная зависимость, т.е. эффективность колонки уменьшается с увеличением фактора удерживания [2].

Важной характеристикой хроматографической колонки является ее загрузочная емкость, т.е. количество введенного вещества, при котором эффективность разделения уменьшается незначительно. Для успешного проведения хроматографического разделения необходимо представлять, при каком количестве введенного вещества колонка начинает терять свои разделительные способности. Загрузочная емкость газоадсорбционных капиллярных колонок по сравнению с газожидкостными значительно ниже [4], поэтому и в случае поликапиллярной колонки влияние величины пробы на эффективность должно быть существенным.

Для исследования загрузочной характеристики в колонку вводили разное количество бутана и наблюдали изменение эффективности хроматографического пика в зависимости от величины пробы.

Оценку загрузочной способности проводили следующим образом. Определяли максимальную эффективность колонки ( $N_{\max}$ ) при самом низком значении величины пробы, введенной в колонку. Затем определяли эффективность  $N$  при различных величинах пробы, и полученные значения делили на  $N_{\max}$ . Таким образом, исследовали из-

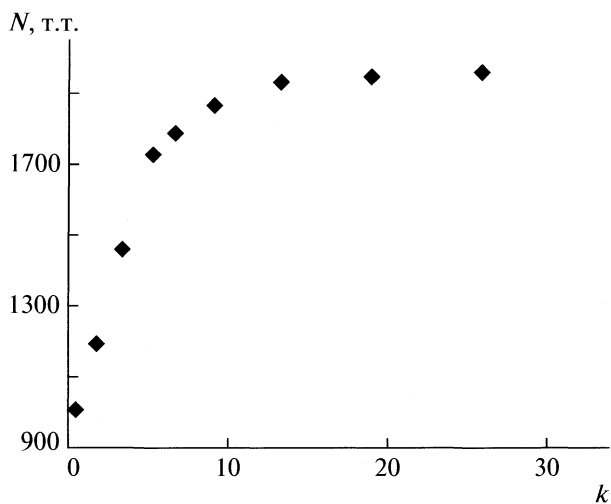


Рис. 4. Зависимость эффективности  $N$  (число теоретических тарелок) от фактора удерживания  $k$  для колонки с сополимером ДВБ – стирол (0.32 м) при оптимальной скорости газа-носителя (60 мл/мин, азот).



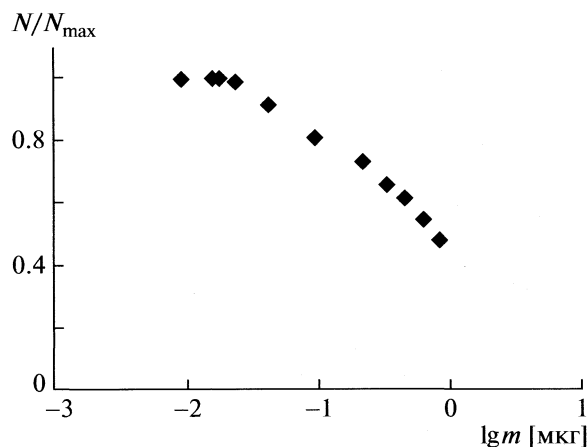


Рис. 5. Зависимость относительной эффективности ПКК от величины пробы. Измерения эффективности проводили по бутану.

менение эффективности по отношению к максимальной эффективности колонки  $N/N_{\max}$ .

На рис. 5 представлена зависимость относительной эффективности колонки от величины вводимой пробы. Обычно считают, что колонка перегружена, когда ее эффективность уменьшается на 20% от максимального значения. Из рис. 5 видно, что снижение эффективности на 20% происходит при введении в нее 0.1 мкг вещества. Таким образом, ПКК на основе ДВБ обладает лучшими загрузочными характеристиками по сравнению с ПКК на основе оксида алюминия, для которой перегрузка наблюдается при введении в нее 0.03 мкг вещества [3]. В то же время, авторы не нашли данных по загрузочным характеристикам для капиллярных колонок на основе ДВБ для

того, что бы привести их сравнение с полученными ПКК.

Таким образом, впервые описан синтез ПКК с слоем органического полимера на основе ДВБ. Показано, что по эффективности данная колонка достигает 1900 т. т. при длине колонки 0.32 м. Колонка позволяет удовлетворительно разделять смеси легких углеводородов  $C_1-C_4$  и смеси органических растворителей. Найдено, что оптимальная объемная скорость газа-носителя для колонки соответствует потокам 60–80 мл/мин, а величина пробы, при которой перегрузка колонки не оказывает существенного влияния на качество разделения, составляет 0.1 мкг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В. // Рос. хим. журн. Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 2003. Т. XLVII № 1. С. 23.
2. Патрушев Ю.В., Вервекин Ю.Г., Сидельников В.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 573.
3. Березкин В.Г., Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Хотимский В.С. // Там же. 2004. Т. 78. № 3. С. 520.
4. Ji Z., Majors R.E., Guthrie E.J. // J. Chromatography A. 1999. V. 842. P.115.
5. Zogqin Ruan, Hanxun Liu // Ibid. 1995. V. 693. P. 79.
6. Zhao G., Lei X., Wang Z. et al. // Chromatographia. 2003. V. 58. P. 465.
7. Shen T.C. // J. Chromatography Science. 1992. V. 30. P. 239.
8. Schneider W., Frohe J.C. and Brudereck H. // J. Chromatography. 1978. V. 155. P. 311.
9. Hollis O.L. // J. Chromatography. Science. 1973. V. 11. P. 335.
11. Zhdanov V.P., Sidelnikov V.N., Vlasov A.A. // J. Chromatography A. 2001. V. 928. P. 201.
10. Sherrington D.C. // Chem Commun. 1998. P. 2275.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 536.722.

РАВНОВЕСИЯ И ТЕПЛОТЫ ОБМЕНА ИОНОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ  
МЕТАЛЛОВ НА Na-ФОРМЕ МОРДЕНИТА

© 2010 г. Ю. И. Тарасевич, В. Е. Поляков, Д. А. Крысенко

Национальная академия наук Украины, Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев  
E-mail: ditok@voliacable.com; Yuitaras@thomascats.kiev.ua

Поступила в редакцию 13.04.2009 г.

Проведены сорбционно-аналитические исследования ионообменных равновесий совместно с прямыми калориметрическими измерениями теплот ионообменной сорбции катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  во всей области заполнения твердой фазы сорбируемым катионом на Na-формах двух морденитов, полученных из богатых катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  природных образований. Определены константы ионного обмена, рассчитаны энергии Гиббса и энтропии ионного обмена. Полученные термодинамические характеристики проанализированы с учетом предпочтительной локализации ионов щелочно-земельных металлов на определенных обменных центрах в структуре морденита. Установлено наличие эффекта памяти природных морденитов к некаркасным катионам  $\text{Ca}^{2+}$ , в присутствии которых эти цеолиты кристаллизовались в природе.

Для выяснения причин высокой селективности природных высококремнеземных цеолитов клиноптилолита, морденита, эрионита, шабазита к катионам щелочных и щелочно-земельных металлов необходимы систематические исследования ионообменных равновесий и термодинамики ионного обмена для соответствующих систем. Однако даже для наиболее изученного с этой точки зрения клиноптилолита [1, 2] термодинамические характеристики ионного обмена изучены недостаточно и ограничиваются значениями энтальпий и энтропий ионного обмена только для одной конечной степени заполнения  $\theta \rightarrow 1.0$  ионообменника сорбируемым катионом [3]. Это обусловлено тем обстоятельством, что данные об энтальпиях ионного обмена  $\Delta H$  как для синтетических, так и для природных цеолитов исследователи, как правило, получали на основе изотерм ионного обмена, измеренных при двух–трех температурах, с последующим расчетом  $\Delta H^\circ$  по уравнению Вант-Гоффа.

Начатые Р.М. Баррером в 60-х годах прошлого столетия прямые калориметрические измерения теплот (энтальпий) обмена ионов на природных цеолитах (см., например, [4]) требуют определенной ревизии, так как они были выполнены с использованием малочувствительного калориметра, позволяющего фиксировать тепловыделение не полностью, а только в первые 30 мин. Между тем наши исследования теплот ионного обмена на клиноптилолите [5] с применением высокочувствительного микрокалориметра типа Тиана–Кальве [6] и специально сконструированной ячейки [7], позволяющей избежать паразитных тепловых эффектов, показали, что время установления теплового

равновесия обычно составляет 8–10 ч, а в некоторых случаях достигает и суток [7].

В настоящей работе измерены и проанализированы изотермы и теплоты ионного обмена на двух образцах природного морденита, предварительно переведенных в Na-форму, с участием катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  во всей области заполнения вплоть до  $\theta \rightarrow 1.0$  цеолитов сорбируемым катионом.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали два различных морденита: преимущественно натриевый из Карадага (Крым) и в большей степени кальциевый из Водицкого месторождения (Закарпатье), которые описаны в работе [8]. Дифрактограммы обоих образцов содержат отражения 13.81, 9.17, 6.64–6.67, 5.83, 4.53 Å и другие, характерные для морденита [9]. Параметры элементарной ячейки богатого кальцием ( $a = 18.096$ ,  $b = 20.473$ ,  $c = 7.512$  Å) и чисто натриевого природного морденита ( $a = 18.073$ ,  $b = 20.463$ ,  $c = 7.514$  Å), равно как и синтетического Na-морденита ( $a = 18.131$ ,  $b = 20.507$ ,  $c = 7.522$  Å) близки [10, 11].

Ионообменные равновесия с участием  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  изучали на Na-формах морденитов (NaM) с размером фракции 0.25–0.5 мм, полученных по методике [12]. Состав обменного комплекса природных и натриевых форм образцов представлен в табл. 1. Определение состава обменного комплекса и общей обменной емкости исследуемых морденитов проводили по методике, детально описанной в работе [2]. Обмен проводили в статических условиях с соотношением

Таблица 1. Состав обменных катионов природных и приготовленных из них натриевых образцов морденитов

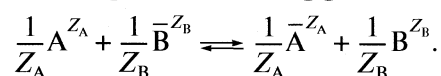
| Морденит    |           | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Σ    |
|-------------|-----------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------|
|             |           | мг-экв/г        |                |                  |                  |      |
| Карадагский | природный | 0.94            | 0.01           | 0.50             | 0.003            | 1.45 |
|             | Na-форма  | 1.26            | 0.04           | 0.18             | 0.003            | 1.48 |
| Водицкий    | природный | 0.23            | 0.29           | 1.21             | 0.15             | 1.88 |
|             | Na-форма  | 1.69            | 0.06           | 0.06             | 0.07             | 1.88 |

фаз Т : Ж = 1 : 100 при 20°C. В отличие от большинства работ по ионному обмену на цеолитах, выполненных другими авторами при постоянной общей концентрации водного раствора, наши исследования проводились при постоянной ионной силе  $\mu = 0.1$ . Это несколько сказывается на форме изотерм ионного обмена (электровалентный эффект), но мало влияет на константу и другие термодинамические характеристики и значительно облегчает расчет коэффициентов активности ионов в многокомпонентных растворах. Исходные растворы готовили смешением различных объемов (10 вариантов) 0.1 н раствора хлорида натрия ( $\mu = 0.1$ ) и 0.066 н. раствора хлорида щелочно-земельного металла ( $\mu = 0.1$ ). Анализ исходных и равновесных растворов на содержание исследуемых ионов выполняли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре ААС-1N (Германия).

Интегральные теплоты ионного обмена измеряли при 26°C микрокалориметром Кальве MS 70 (Франция) с двумя симметричными калориметрическими камерами и аддитивно соединенными блоками дифференциальных термопар в специально сконструированных ячейках [7]. Навески NaM массой 0.1 г помещали в тигли калориметрических ячеек, отделяющих твердую фазу от 10 см<sup>3</sup> исходного раствора залитого в калориметрический цилиндр, и смачивали образцы бидистиллированной водой для элиминирования теплот смачивания. Затем ячейки собирали, термостатировали в воздушном термостате до 26°C и переносили в калориметр. После наступления стабилизации температуры в обеих ячейках (обычно 6–8 ч), с помощью нейлонового привода тигель с образцом опускался в раствор. В то время, как в одной ячейке происходил процесс ионного обмена, другая оставалась “следящей”, относительно которой измерялось тепловыделение. Анализ состава обменного комплекса смешанной формы морденита после калориметрического эксперимента определялся косвенным методом по разности концентраций исходного и равновесного раствора. При измерении теплот ионного обмена использовались те же исходные растворы, что и в сорбционно-аналитическом эксперименте. Это позволяет экспериментально получать интегральные энтальпии перехода NaM в смешан-

ные формы с составом, представленным экспериментальными точками на изотермах.

Для описания ионообменного равновесия использовали уравнение химической реакции с дробными стехиометрическими коэффициентами



Таким образом, все термодинамические величины рассчитывали для эквивалентных соотношений обменивающихся ионов. Изменение концентрации воды в фазе ненабухающего ионообменника в процессе ионного обмена мало. Поэтому водой, как третьим компонентом системы, в термодинамических расчетах пренебрегали.

По результатам определения концентраций в исходных и равновесных растворах строили изотермы ионного обмена традиционным способом в “квадратной диаграмме” со шкалой эквивалентных долей для фазы раствора  $N_A$  и ионообменника  $\bar{N}_A$ .

При расчете изменения моляльного изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_m$  ионного обмена изотермы предварительно нормировали, считывая степень заполнения обменного комплекса  $\theta$  относительно максимальной емкости наименее сорбируемого катиона. Затем строили зависимость логарифма исправленного коэффициента равновесия  $\tilde{K}_m$  от  $\theta$  (зависимость Килланда). Для расчета  $\tilde{K}_m$  использовали уравнение:

$$\tilde{K}_m = \frac{\bar{m}_A^{1/Z_A} m_B^{1/Z_B} f_B^{1/Z_B}}{\bar{m}_B^{1/Z_B} m_A^{1/Z_A} f_A^{1/Z_A}},$$

где  $\bar{m}_A, \bar{m}_B$  – моляльные концентрации обменивающихся катионов в фазе обменника, моль/кг;  $m_A, m_B$  – моляльные концентрации обменивающихся катионов в растворе, моль/кг;  $z_A, z_B$  – заряды катионов;  $f_A, f_B$  – коэффициенты активностей катионов в жидкой фазе.

Применяя правило Г. Льюиса и М. Рендалла, использовали одни и те же значения коэффициентов активности ионов в растворе при ионной силе  $\mu = 0.1$ , взятые из справочной литературы [13]. Коэффициенты равновесия представленные

**Таблица 2.** Исправленные коэффициенты равновесия  $\tilde{K}_m$  при различных степенях заполнения морденитов, сорбируемых катионом  $\theta$  и термодинамические константы равновесия  $K$  для системы  $\text{Me}^{2+} - \text{NaM}$

| $\theta$ | $\text{Ca}^{2+} - \text{NaM}$ |             | $\text{Sr}^{2+} - \text{NaM}$ |             | $\text{Ba}^{2+} - \text{NaM}$ |             |
|----------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
|          | Водицкий                      | Карадагский | Водицкий                      | Карадагский | Водицкий                      | Карадагский |
| 0.1      | 1.17                          | 0.52        | 1.49                          | 0.83        | 2.16                          | 1.08        |
| 0.2      | 1.34                          | 0.60        | 1.44                          | 0.68        | 2.06                          | 0.93        |
| 0.3      | 1.59                          | 0.26        | 1.36                          | 0.54        | 1.86                          | 0.69        |
| 0.4      | 1.86                          | 0.19        | 1.25                          | 0.40        | 1.60                          | 0.53        |
| 0.5      | 1.78                          | 0.16        | 1.13                          | 0.34        | 1.30                          | 0.44        |
| 0.6      | 1.05                          | 0.15        | 0.98                          | 0.31        | 1.12                          | 0.39        |
| 0.7      | 0.77                          | 0.14        | 0.85                          | 0.29        | 0.82                          | 0.36        |
| 0.8      | 0.59                          | 0.13        | 0.74                          | 0.27        | 0.67                          | 0.35        |
| 0.9      | 0.51                          | 0.13        | 0.68                          | 0.26        | 0.57                          | 0.33        |
| 1.0      | 0.48                          | 0.12        | 0.63                          | 0.26        | 0.51                          | 0.32        |
| $K$      | 1.04                          | 0.21        | 1.06                          | 0.42        | 1.19                          | 0.53        |

в табл. 2 находили интерполяцией и экстраполяцией экспериментальных данных из аппроксимирующих зависимостей Килланда. Термодинамическую константу  $K$  (табл. 2), соответствующую “полному” переходу  $\text{NaM}$  в форму щелочноземельного металла получали интегрированием зависимости Килланда в пределах от 0 до  $\theta = 1$ .

Интегральную энергию Гиббса при различных степенях заполнения (от 0 до 1.0) рассчитывали графическим интегрированием по уравнению

$$\Delta G_m = -RT \int_0^\theta \ln \tilde{K}_m d\theta_A.$$

Интегральное изменение энтальпии  $\Delta H$  находили, относя экспериментальные значения теплот ионного обмена с обратным знаком к 1 г-экв. нормированной емкости морденита, для получения одинаковых с  $\Delta G_m$  размерностей (Дж/г-экв. доступных ионообменных центров цеолита, далее обм.ц.). Интегральное изменение энтропии рассчитывали по формуле  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G_m)/T$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего следует отметить, что при получении натриевых форм двух исследуемых образцов морденита некаркасные катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  сравнительно полно замещаются катионами  $\text{Na}^+$  (см. табл. 1). Остаточные количества примесных некаркасных катионов в полученных натриевых образцах морденитов не могут существенно сказаться на протекании исследуемых реакций ионного обмена в системах: щелочно-земельные катионы –  $\text{NaM}$ .

Полнота обмена природного обменного комплекса морденита на катионы  $\text{Na}^+$  ( $r = 0.9 \text{ \AA}$ ) объясняется в первую очередь их способностью сорбироваться на всех пяти типах обменных мест морденита: в сильно сжатых восьмичленных каналах с поперечным сечением  $5.7 \times 2.6 \text{ \AA}$ , направленных вдоль оси  $c$  структуры (обменные центры I), на двух позициях в восьмичленных каналах сечением  $4.8 \times 3.4 \text{ \AA}$ , направленных вдоль оси  $b$  структуры (обменные центры IIa и IIб), а также в центре и на боковых стенках больших 12-членных каналов с сечением  $7.0 \times 6.5 \text{ \AA}$  (обменные центры IIIa и IIIб) [11].

Данные рис. 1 показывают, что для всех изученных систем характерна неполнота обмена катионов  $\text{Na}^+$  на сорбируемые катионы щелочно-земельных металлов. Так, для Na-форм водицкого и карадагского морденита максимальное поглощение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 1.04 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r = 1.20 \text{ \AA}$ ) составляет соответственно 80–70% и 70% соответственно.

По данным [10] из пяти типов обменных центров морденита по отношению к катионам  $\text{Ca}^{2+}$  (а по аналогии и к близким к ним по размерам и свойствам катионам  $\text{Sr}^{2+}$ ) наиболее избирательны центры I в сильно сжатых восьмичленных кольцах структуры минерала. Остальные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  локализуются в 12-членных каналах структуры морденита (места IIIa и IIIб).

В работе [11] установлено, что соотношение мест I и III в структуре синтетического Na-морденита равно 1 : 4. Как показали наши исследования [14] обмена  $\text{K}^+ - \text{Na}$ -морденит, такое же соотношение характерно и для природных образцов морденита.

Можно полагать, что это соотношение сохраняется и при сорбции природным морденитом  $\text{Ca}^{2+}$ -катионов. Таким образом, одновременно с заполнением наиболее селективных мест I в сжатых восьмичленных кольцах структуры ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  при ионном обмене локализируются и на позициях IIIa и IIIб в 12-тичленных кольцах структуры морденита.

В центре сжатых восьмичленных каналов ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  находятся в искаженном октаэдрическом поле, которое создается двумя молекулами воды и четырьмя (по два с каждой стороны) атомами кислорода противоположных стенок каналов. Эти атомы кислорода принадлежат тетраэдрам  $T_3$  четырехчленных колец и являются элементами обрамления сжатых восьмичленных и больших 12-тичленных каналов [10]. Благодаря изоморфизму  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$  в тетраэдрах  $T_3$  их атомы кислорода несут отрицательный заряд, компенсируя таким образом заряд катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

В центре 12-тичленных каналов катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  на позициях IIIa полностью гидратированы октаэдрически расположенными молекулами воды. На позициях IIIб эти катионы локализованы на стенках каналов вблизи кислородов тетраэдров  $T_3$  и гидратированы лишь частично.

Радиус катионов  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r = 1.38 \text{ \AA}$ ) превышает меньший размер сжатых восьмичленных каналов ( $d \sim 2.6 \text{ \AA}$ ), которые таким образом недоступны для этих катионов. Поэтому катионы  $\text{Ba}^{2+}$  локализируются главным образом в центре и на стенках 12-тичленных каналов. Они соответственно полностью (координационное число 6 [15]) или частично (гидратационное число 3–4) гидратированы.

Повышенная концентрация больших катионов в 12-тичленных кольцах приводит к появлению сил электростатического отталкивания, и часть катионов  $\text{Ba}^{2+}$  локализуется в восьмичленных эллиптических каналах (позиции IIa и IIб).

Имеется структурный анализ кристаллов природного морденита, предварительно переведенного в Ва-форму и затем дегидратированного при  $300^\circ\text{C}$  [16]. В соответствии с данными этой работы основная часть дегидратированных катионов  $\text{Ba}^{2+}$  находится в восьмичленных эллиптических каналах, точнее в местах их пересечения с 12-тичленными и сжатыми восьмичленными каналами. Это приводит к заключению, что при дегидратации имеет место миграция катионов  $\text{Ba}^{2+}$  из 12-тичленных каналов в места их пересечения с восьмичленными.

Однако и в гидратированном состоянии части катионов  $\text{Ba}^{2+}$  из-за влияния межионного отталкивания “комфортнее” находиться в восьмичленных эллиптических каналах, тем более, что структурные данные [16] показывают, что даже после дегидратации морденита десятая часть катионов

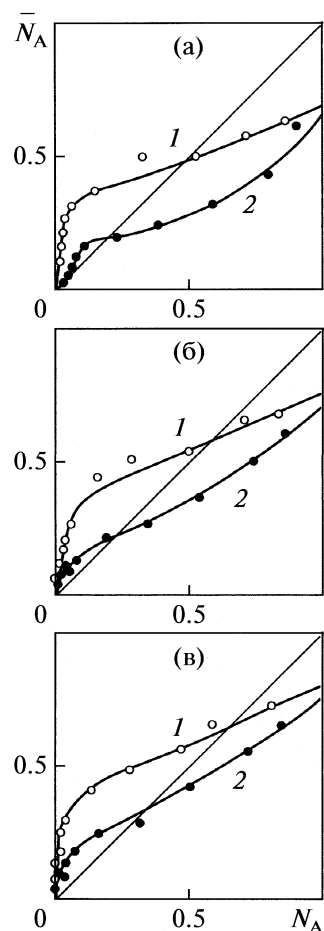


Рис. 1. Изотермы обмена ионов (а –  $\text{Ca}^{2+}$ , б –  $\text{Sr}^{2+}$ , в –  $\text{Ba}^{2+}$ ) на Na-формах: 1 – водичкого, 2 – карадагского морденита.

$\text{Ba}^{2+}$  занимает центры восьмичленных эллиптических каналов (места IIa).

Таким образом, сорбируясь на мордените, катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  предпочитают места I и IIIa и IIIб, но не позиции II. В свою очередь, катионы  $\text{Ba}^{2+}$  при сорбции локализируются в местах IIIa и IIIб, а также на позициях IIa и IIб, но не в сжатых восьмичленных каналах. Оба фактора приводят к неполноте обмена катионов  $\text{Na}^+$  морденита на катионы щелочноземельных металлов. Приведенные выше данные позволяют оценить примерно 20–30%-ную долю мест I и II в общем количестве обменных центров морденита.

Анализ коэффициентов равновесия, представленных в табл. 2, показывает, что в соответствии с литературными данными [3] избирательность морденита к щелочно-земельным катионам увеличивается в ряду  $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ . Тем самым подтверждается общее свойство высококремнистых цеолитов избирательно сорбировать катио-

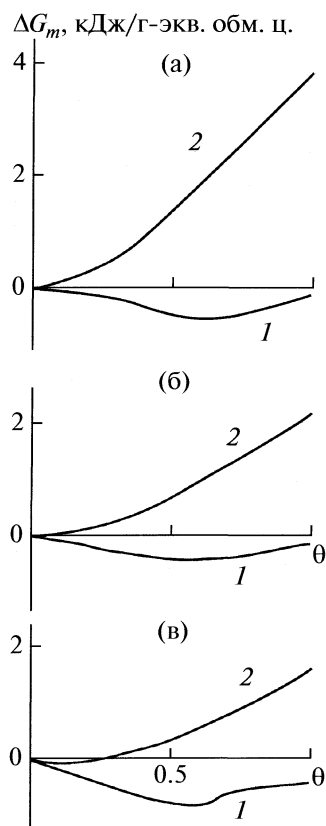


Рис. 2. Энергии Гиббса обмена ионов (а –  $\text{Ca}^{2+}$ , б –  $\text{Sr}^{2+}$ , в –  $\text{Ba}^{2+}$ ) на Na-формах: 1 – водицкого, 2 – карадагского морденита.

ны крупных размеров [17], в нашем случае катионы  $\text{Ba}^{2+}$ .

Коэффициенты равновесия при обмене катионов  $\text{Na}^+$  морденита на катионы щелочноземельных металлов для водицкого морденита из Закарпатья существенно выше, чем для карадагского из Крыма (табл. 2). Соответственно изотермы обмена (рис. 1) обладают большей крутизной для водицкого по сравнению с карадагским образцом, а энергия Гиббса обмена (изобарно-изотермический потенциал Гиббса), как это следует из рис. 2, для всех трех систем в случае водицкого морденита характеризуется отрицательными величинами.

Такие различия в поведении в природном состоянии преимущественно кальциевого водицкого морденита по сравнению с преимущественно натриевым карадагским образцом, как и в случае различных по химическому составу природного обменного комплекса клиноптилолитов [2], следует объяснить эффектом памяти цеолитов к катионам, в присутствии которых они кристаллизовались в природе.

Проявление этого эффекта особенно отчетливо прослеживается при сопоставлении изотерм сорбции катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  двумя морденитами

(рис. 1). Сжатые восьмичленные каналы в структуре водицкого образца сохраняют способность (память) эффективно сорбировать соразмерные им катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

Данные обмена  $\text{K}^+$ – $\text{Na}$ – $\text{M}$  демонстрируют память эллипсоидальных восьмичленных каналов эффективно сорбировать соразмерные им катионы  $\text{K}^+$  [14]. Поэтому коэффициент равновесия обмена  $\text{K}^+$ – $\text{Na}$ – $\text{M}$  для водицкого образца в четыре раза выше, чем для карадагского, в природном состоянии которого практически отсутствуют катионы  $\text{K}^+$  (как показывают данные табл. 1).

Наш вывод о наличии эффекта памяти у цеолитов к некаркасным катионам, в присутствии которых они кристаллизовались в природе, нашел подтверждение в структурных исследованиях цеолитов. Конкретно при изучении природного морденита известный кристаллограф Т. Армбрустер показал [10], что локализация катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в сжатых восьмичленных каналах структуры минерала при его кристаллизации сопровождается  $\text{Si,Al}$ -структурным упорядочением в тетраэдрах  $\text{T}_3$ . Это приводит к синергетическому эффекту и объясняет наличие памяти морденитов к катионам, в присутствии которых они кристаллизовались в природе.

Полученные в прямом эксперименте энтальпии обмена во всей области заполнения твердой фазы сорбированными катионами представлены на рис. 3. Замена в фазе раствора двухзарядных катионов однозарядными ионами  $\text{Na}^+$  должна приводить к отрицательным теплотам (положительным энтальпиям). Однако эксперимент фиксирует на энтальпийных кривых в области до  $\theta = 0.20$ – $0.25$  небольшие экзотермические эффекты  $\sim 50$ – $500$  Дж/г-экв. обменных центров. Они превышают ошибку эксперимента в области малых заполнений ионообменника  $\Delta \sim 3$  Дж/г-экв. обменных центров.

Следует обратить внимание на это неслучайное совпадение: именно 20% обменных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  сорбируются в соразмерных им сжатых восьмичленных каналах морденита, а катионы  $\text{Ba}^{2+}$  в соразмерных им эллиптических каналах морденита. Поэтому логично предположить, что сорбция катионов щелочноземельных металлов на указанных центрах морденита сопровождается положительной теплотой (отрицательной энтальпией) ионного обмена (рис. 4). Это предположение обосновано и с энергетической точки зрения, так как катионы щелочно-земельных металлов эффективно взаимодействуют с отрицательно заряженными атомами кислорода тетраэдров  $\text{T}_3$  ( $\text{AlO}_4^-$ ). О повышенной избирательности мест I в сжатых восьмичленных каналах структуры морденита свидетельствует и наличие отчетливых максимумов в начальных областях зависимостей

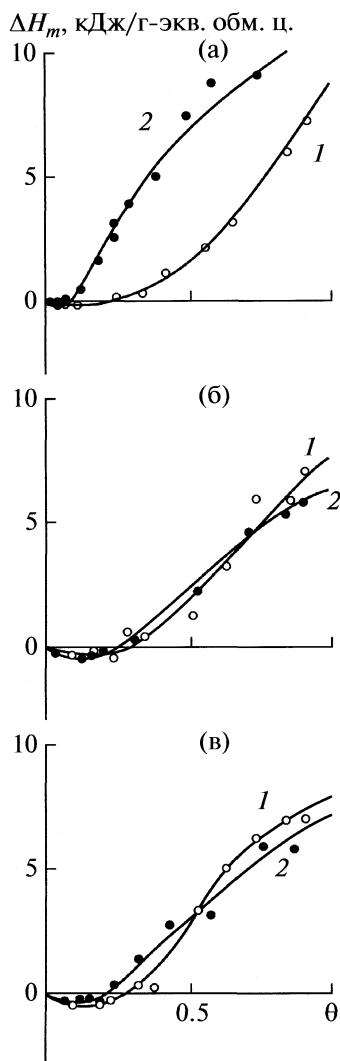


Рис. 3. Энтальпии обмена ионов (а –  $\text{Ca}^{2+}$ , б –  $\text{Sr}^{2+}$ , в –  $\text{Ba}^{2+}$ ) на Na-формах: 1 – водичкого, 2 – карадагского морденита.

$\tilde{K}_m(\theta)$ . Соответственно данные табл. 2 фиксируют рост величин  $\tilde{K}_m$  в интервале  $\theta \sim 0.2-0.5$  для систем  $\text{Ca}^{2+}-\text{NaM}$ . После  $\theta > 0.20$  обмен эндотермичен, он определяется эндотермическими реакциями  $\text{Na} \rightarrow \text{Me}^{2+}$  в растворной части ионообменной системы.

Энтропийные кривые обмена  $\text{Me}^{2+}-\text{NaM}$  для обоих образцов в области  $\theta \leq 0.20$  характеризуются малыми отрицательными величинами, которые тем не менее прямо указывают на упорядочение ионообменной системы, что связано с соразмерностью катионов  $\text{Me}^{2+}$  и мест их локализации в структуре морденита. При  $\theta > 0.20$  характер энтропийных кривых определяется разупорядочением в растворной части ионообменной системы

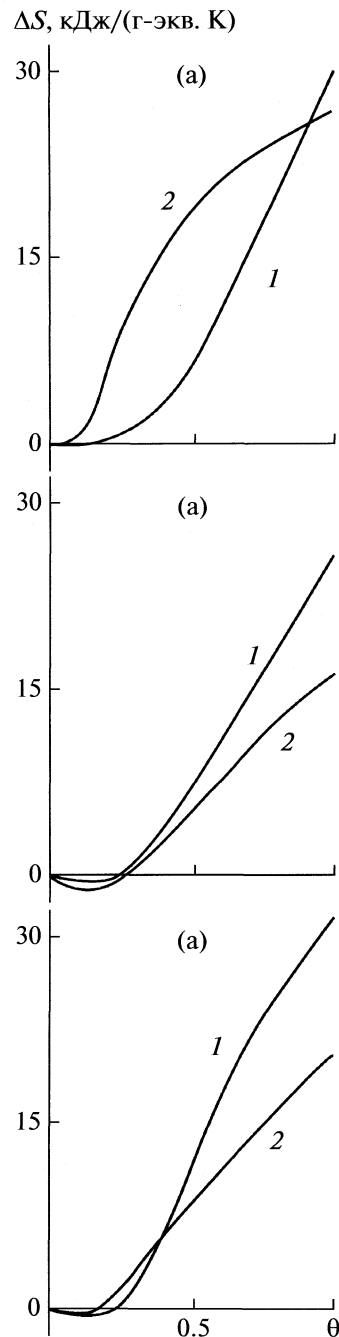


Рис. 4. Энтропии обмена ионов (а –  $\text{Ca}^{2+}$ , б –  $\text{Sr}^{2+}$ , в –  $\text{Ba}^{2+}$ ) на Na-формах: 1 – водичкого, 2 – карадагского морденита.

в результате замены двухзарядных катионов однозарядными катионами  $\text{Na}^+$ .

Таким образом, в настоящей работе на основе полученных данных показано влияние локализации обменных катионов в структуре морденита на поведение термодинамических характеристик ионного обмена по мере заполнения твердой фазы сорбируемыми двухзарядными катионами.

Выявлен и структурно обоснован эффект памяти морденита к некаркасным катионам кальция, в присутствии которых они кристаллизовались в природе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pabalan P.T.* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58. № 21. P. 4573.
2. *Тарасевич Ю.И., Крысенко Д.А., Поляков В.Е.* // *Коллоидн. журн.*, 2002. Т. 64. № 6. С. 836.
3. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л.* Ионобменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 129 с.
4. *Barrer R.M., Rees L.V.C., Ward D.J.* // *Proc. Roy. Soc. A*. 1963. V. 273. P. 180.
5. *Крысенко Д.А., Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е.* // *Химия и технология воды*. 2005. Т. 27. № 3. С. 213.
6. *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 478 с.
7. *Тарасевич Ю.И., Крысенко Д.А., Поляков В.Е., Аксентенко Е.В.* // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 9. С. 1692.
8. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е.* // *Химия и технология воды*. 2003. Т. 25. № 2. С. 158.
9. *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites* / Ed. by F.A. Mumpton. N.Y.: Intern. Com. Natural Zeolites, 1993. 201 p.
10. *Simoncic P., Armbruster T.* // *Amer. Miner.* 2004. V. 89. № 2–3. P. 421.
11. *Simoncic P., Armbruster T.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* 2004. V. 71. № 2–3. P. 185.
12. *Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Поляков В.Е.* // *Укр. хим. журн.* 1981. Т. 47. № 6. С. 603.
13. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1965. 835 с.
14. *Тарасевич Ю.И., Крысенко Д.А., Поляков В.Е.* // *Теорет. и эксперим. химия*. 2006. Т. 42. № 5. С. 312.
15. *Тарасевич Ю.И., Полякова И.Г., Поляков В.Е.* // *Коллоидн. журн.* 2003. Т. 65. № 4. С. 535.
16. *Schlenker J.L., Pluth J.J., Smith J.V.* // *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. № 6. P. 751.
17. *Tarasevich Yu.I.* Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection. Vol II: Application in Environmental Protection. Ed. by A. Dabrowski. Amsterdam: Elsevier, 1999. P. 659.



УДК 532.783 + 548.0

## АНИЗОТРОПИЯ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

© 2010 г. Е. М. Аверьянов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск  
E-mail: aver@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 06.03.2009 г.

С использованием дисперсионных зависимостей показателей преломления для планарной текстуры холестерических жидких кристаллов (ХЖК) впервые получены экспериментальные значения компонент  $L_j$  тензора Лорентца в квазинематическом слое холестерической фазы и в смектической  $A$ -фазе гомологов ряда холестериновых эфиров жирных кислот. Выяснена зависимость компонент  $L_j$  от номера гомолога, температуры мезофазы, величины двулучепреломления, изменения ориентационной упорядоченности молекул в холестерической фазе и при фазовом переходе холестерик – смектик  $A$ . Для ХЖК обнаружен эффект изотропизации тензоров Лорентца  $L$  и локального поля  $f$  при одновременном уменьшении двулучепреломления ЖК и анизотропии молекулярной поляризуемости. Установлен отрицательный знак анизотропии  $\Delta f$  для квазинематического слоя ХЖК и смектической фазы в видимой области спектра. Показано, что значения  $L_j$ , рассчитанные в рамках известных в литературе моделей локального поля, в ХЖК и смектиках  $A$  дают положительную величину  $\Delta f$  независимо от химической структуры молекул, оптической анизотропии ЖК и спектральной области, что противоречит эксперименту.

Спиральная структура холестерических жидких кристаллов (ХЖК) типична для самоорганизованных ансамблей анизотропных оптически-активных молекул в неживой и живой природе [1]. Это определяет большой интерес к методам исследования ХЖК, дающим информацию о структуре их ближнего и дальнего порядков, а также о молекулярных свойствах (поляризуемости, электронной структуре, конформации), определяющих химическую и биологическую активность молекул. К настоящему времени детально изучены оптические свойства ХЖК, связанные с наличием спиральной структуры и ее изменением под влиянием внешних воздействий [2]. Оптические и спектральные исследования молекулярных свойств ХЖК весьма малочисленны [3] вследствие необходимости учета эффектов локального поля при количественной интерпретации экспериментальных данных и отсутствия информации о компонентах  $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$  тензора локального поля в квазинематическом слое ХЖК для световых волн, поляризованных вдоль ( $j = \parallel$ ) и нормально ( $j = \perp$ ) директору  $\mathbf{n}$ . Здесь  $\varepsilon_j = n_j^2$ ,  $n_j$  – показатели преломления квазинематического слоя,  $L_j$  – компоненты тензора Лорентца ( $\text{Sp}L = 1$ ). Отсутствие экспериментальной информации о параметрах  $L_j$ ,  $f_j$  для ХЖК привело к распространению модельных представлений (например, [4, 5]), основанных на произвольных предположениях о тен-

зорах  $L$ ,  $f$  и молекулярной поляризуемости  $\gamma$ . Степень обоснованности этих моделей оставалась неясной, а их использование влекло нефизические следствия из оптических измерений [6].

В настоящей работе предлагается метод экспериментального определения компонент  $L_j$  для ХЖК, свободный от модельных представлений и априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных параметрах. Метод основан на использовании дисперсии показателей преломления  $n_j(\lambda)$  в видимой области, которые известным образом [7] связаны с показателями преломления  $n_{j, \text{Ch}}$  планарной текстуры ХЖК, измеряемыми на рефрактометре с высокой точностью [8].

### РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТ $L_j$

Для планарной текстуры ХЖК с осью спирали (оптической осью), заданной единичным вектором  $\mathbf{q}$ , локальная симметрия квазинематического слоя с директором  $\mathbf{n} \perp \mathbf{q}$  характеризуется точечной группой симметрии  $D_2$  с тремя осями симметрии  $C_2$  вдоль осей  $X \parallel \mathbf{n}$ ,  $Y \parallel [\mathbf{q} \times \mathbf{n}]$  и  $Z \parallel \mathbf{q}$ . Наличие двух выделенных направлений  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{q}$  и плоскости  $\mathbf{nq}$  обуславливает локальную двуосность холестерика, которая проявляется в различии показателей преломления  $n_Z$  и  $n_Y$ . Однако разность  $n_Z - n_Y$  для известных термотропных холестериков из-за ее малости пока не измерена и не оказывает влияния на оптические свойства ХЖК [2, 7]. При полном внутреннем отражении световой волны с

волновым вектором  $\mathbf{k}$ , падающей на планарную текстуру ЖЖК и поляризованной в плоскости  $\mathbf{kq}$ , измеряется показатель преломления  $n_{\parallel, \text{Ch}} = n_z$  [7], а для волны, поляризованной в плоскости квазинематического слоя, — показатель преломления [7]

$$n_{\perp, \text{Ch}} = \varepsilon^{1/2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 \varepsilon_\gamma P^2}{32\lambda^2} + \frac{1}{\varepsilon} o[\alpha^4] \right\}^{1/2} \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon = (\varepsilon_x + \varepsilon_y)/2$ ,  $\alpha = (\varepsilon_x - \varepsilon_y)/(\varepsilon_x + \varepsilon_y)$ ,  $P$  — шаг спирали,  $\lambda$  — длина световой волны. Условие  $\lambda^2 > \varepsilon P^2/8$  применимости формулы (1) с запасом выполняется при типичных для ЖЖК значениях  $\lambda \approx P$ ,  $\varepsilon \approx \varepsilon_\gamma \approx 2$ ,  $\varepsilon_x - \varepsilon_y \approx 0.2$  и  $\alpha \approx 0.1$  [2], а поправка к  $\varepsilon^{1/2}$  равна 0.0004 и отвечает лучшей точности измерений  $n_{\perp, \text{Ch}}$  на рефрактометре [8]. Это оправдывает пренебрежение поправкой к  $\varepsilon^{1/2}$  и использование для квазинематического слоя одноосного приближения с показателями преломления  $n_{\parallel} = (2n_{\perp, \text{Ch}}^2 - n_{\parallel, \text{Ch}}^2)^{1/2}$  и  $n_{\perp} = n_{\parallel, \text{Ch}}$ .

Для ЖЖК с  $N$  молекулами в единице объема компоненты  $\varepsilon_j$  связаны с компонентами  $\gamma_j$  выражением  $\varepsilon_j = 1 + 4\pi N f_j \gamma_j$ . Введем параметры  $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ ,  $Q = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})/(\bar{\varepsilon} - 1)$  и  $\bar{\gamma}$ , которые определяют величины

$$r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad b = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N \bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} - r_0, \quad (2)$$

$$b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6 + Q)/Q]^2.$$

Искомое значение  $L_{\perp}$  отвечает наличию дальнего ориентационного порядка молекул в ЖЖК и дается выражением [9]

$$L_{\perp} = L_{\perp k} - \frac{(\bar{\varepsilon} + 2)}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} \times [(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}], \quad (3)$$

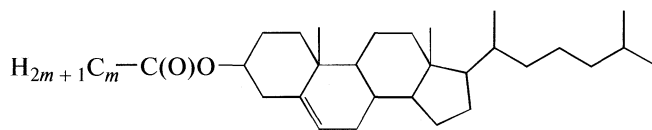
где  $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$ . Сюда входит функция  $b(\lambda, T)$ , зависящая от неизвестной величины  $\bar{\gamma}$ . Для нематических ЖК с известными из эксперимента значениями  $L_{\perp}(T)$  [10] функция  $b(\lambda)$ , полученная из (3) при фиксированной величине  $L_{\perp}$ , в видимой области меняется слабо и хорошо аппроксимируется полиномом степени  $r \leq 2$  [11]:

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_r(T)\lambda^r. \quad (4)$$

Предлагаемый метод определения компонент  $L_{\perp}(T)$ ,  $L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$  при фиксированной температуре ЖК состоит в следующем. При известных величинах  $n_j(\lambda, T)$  для дискретного набора значений  $\lambda_i$  ( $i = 1 - p$ ), лежащих в видимой области, функция  $b(\lambda, T)$  в интервале  $\lambda_1 - \lambda_p$  аппроксимируется полиномом (4). Поскольку  $L_{\perp} \neq L_{\perp}(\lambda)$ , то каждой температуре ЖК отвечает совокупность  $r + 2$  неизвестных величин  $(L_{\perp}^{(r)}, a_0 - a_r)$ . Они находятся из системы  $r + 2 = p$  уравнений (3), каждое из которых соответствует одному из значений  $\lambda_i$ . Таким образом, степень  $r$  полинома (4) определяется числом  $p$  значений  $\lambda_k$ . Использование более высокого приближения в (4) предполагает более высокую точность экспериментальных значений  $n_j(\lambda, T)$ , иначе система уравнений для  $(L_{\perp}^{(r)}, a_0 - a_r)$  может не иметь физических решений, или приводить к нерегулярной зависимости  $L_{\perp}^{(r)}(T)$ . Для нематических ЖК различных химических классов с величинами  $L_{\perp}$ , известными из спектральных измерений [3, 10], использование этой процедуры дает значения  $L_{\perp}^{(r)}(T)$ , совпадающие с  $L_{\perp}$ , но гораздо более точные [11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

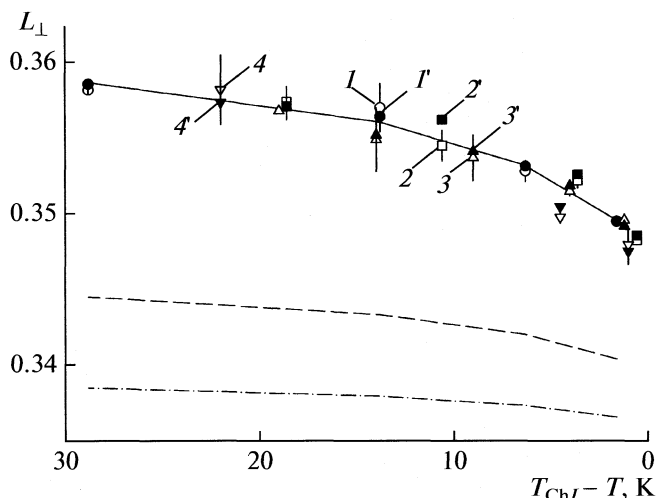
В настоящей работе исследованы гомологи ряда эфиров холестерина



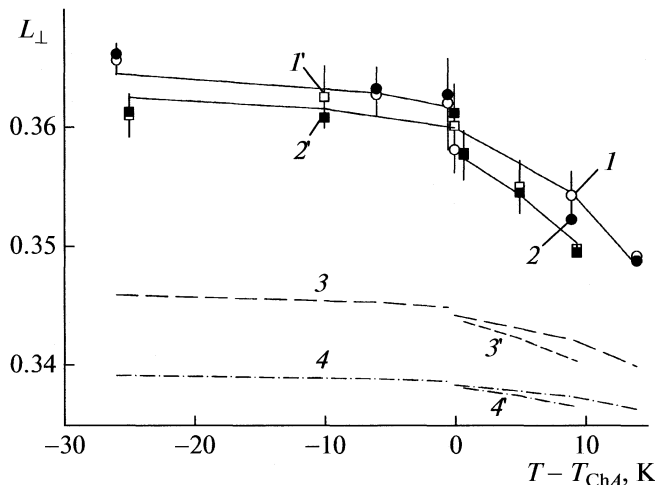
(EChm)

с  $m = 2-5, 8, 10$ . Гомологи с  $m = 2-5$  (8, 10) имеют холестерическую (холестерическую и смектическую А) фазу. Для планарной текстуры ЖЖК и смектической фазы этих объектов с  $m = 2, 3, 5, 8$  (4, 10) показатели преломления  $n_{j, \text{Ch}}$  и  $n_j$  измерены на рефрактометре и табулированы в работе [8] при значениях  $\lambda = \lambda_{1-5}$  ( $\lambda_{2-5}$ ) из набора  $\lambda_1 = 0.4358$ ,  $\lambda_2 = 0.5086$ ,  $\lambda_3 = 0.5461$ ,  $\lambda_4 = 0.5893$  и  $\lambda_5 = 0.6438$

мкм. Для гомологов с  $m = 2, 3, 5, 8$  (4, 10) это позволяет в каждой температурной точке ЖК определить величину  $L_{\perp}^{(3)}$  ( $L_{\perp}^{(2)}$ ) и значение  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  ( $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$ ), усредненное по пяти (четырем) величинам  $L_{\perp}^{(2)}$  ( $L_{\perp}^{(1)}$ ), которые отвечают возможным сочетаниям четырех (трех) значений  $\lambda_i$  из набора  $\lambda_{1-5}$  ( $\lambda_{2-5}$ ).



**Рис. 1.** Температурные зависимости величин  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  ( $1-3, 4'$ ),  $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$  ( $4$ ) и  $L_{\perp}^{(3)}$  ( $1'-3'$ ) в холестерической фазе гомологов EChm с  $m = 2$  ( $1, 1'$ ),  $3$  ( $2, 2'$ ),  $5$  ( $3, 3'$ ) и  $4$  ( $4, 4'$ ). Линии отвечают зависимости (5) при  $L_{\perp} = \langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  (сплошная), значениям  $L_{\perp k}$  (штриховая) и  $L_{\perp}^{(H)}$  (штрихпунктирная) для гомолога ECh2 при  $\lambda = 0.5893$  мкм.



**Рис. 2.** Температурные зависимости величин  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  ( $1, 2$ ),  $L_{\perp}^{(3)}$  ( $2$ ),  $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$  ( $1'$ ),  $L_{\perp k}$  ( $3, 3'$ ) и  $L_{\perp}^{(H)}$  ( $4, 4'$ ) в холестерической и смектической А-фазах гомологов ECh8 ( $1-4$ ) и ECh10 ( $1'-4'$ ). Величины  $L_{\perp k}$  и  $L_{\perp}^{(H)}$  отвечают значению  $\lambda = 0.5893$  мкм. Сплошные линии – зависимости (5) при  $L_{\perp} = \langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  и  $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$  соответственно для ECh8 и ECh10.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

На рис. 1 приведены зависимости параметров  $L_{\perp}^{(r)}$  и  $\langle L_{\perp}^{(r-1)} \rangle$  от  $\Delta T = T_{ChI} - T$ , где  $T_{ChI}$  – температура перехода холестерик – изотропная жидкость (Ch–I). Разброс параметров  $L_{\perp}^{(2)}$  ( $L_{\perp}^{(1)}$ ) пренебрежимо мал, а величины  $L_{\perp}^{(3)}$  ( $L_{\perp}^{(2)}$ ) совпадают со средними значениями  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  ( $\langle L_{\perp}^{(1)} \rangle$ ). Заметный разброс значений  $L_{\perp}^{(r)}$  в одной–двух температурных точках для каждого соединения связан с погрешностью измерения показателей преломления  $n_{j, Ch}$  [8] и показывает высокую чувствительность параметров  $L_{\perp}^{(r)}$  к точности рефрактометрии. Как видно из рис. 1, для гомологов EChm с одной холестерической фазой значения  $L_{\perp}^{(r)}$  не зависят от номера гомолога и длины алкильной цепи.

При одинаковых значениях  $\Delta T$  величины  $L_{\perp} = 0.35-0.36$  для EChm в холестерической фазе являются промежуточными между значениями  $L_{\perp} = 0.37-0.40$  для нематических ЖК с большей величиной двулучепреломления  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  [3, 10, 11] и значениями  $L_{\perp} = 0.34-0.35$  для нематика с меньшей величиной  $\Delta n$  [12]. Молекула EChm не имеет ароматических фрагментов и характеризуется малой анизотропией поляризуемости  $\Delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$

[3], где  $\gamma_{\parallel}$  и  $\gamma_{\perp}$  – продольная и поперечная компоненты тензора  $\gamma$ . Таким образом, для квазинематического слоя ХЖК, как и для нематических ЖК [3], имеют место зависимость  $L_{\perp}(\Delta\gamma)$  при фиксированных  $\Delta T$ ,  $\lambda$  и эффект изотропизации тензоров  $L$ ,  $f$  при одновременном снижении  $\Delta\gamma$  и  $\Delta n$ .

На рис. 2 представлены зависимости параметров  $L_{\perp}^{(r)}$  и  $\langle L_{\perp}^{(r-1)} \rangle$  от  $\Delta T = T_{ChA} - T$ , где  $T_{ChA}$  – температура перехода холестерик – смектик А (Ch–SmA). Значения  $L_{\perp}^{(2)}$  ( $L_{\perp}^{(1)}$ ) для ECh8 (ECh10) имеют заметный разброс вблизи  $T_{ChA}$ , где получение однородной ориентации смектической фазы и особенно планарной текстуры ХЖК существенно затруднено, а также в середине температурного интервала холестерической фазы, где зависимость  $n_{\perp}(\Delta T)$  имеет мелкий минимум [8]. Оба этих фактора снижают точность рефрактометрии. В результате для планарной текстуры ECh8 вблизи  $T_{ChA}$  система уравнений (3) для неизвестных ( $L_{\perp}^{(3)}, a_0 - a_3$ ) не имеет физических решений. В сравнении с гомологами EChm, у которых смектическая фаза отсутствует, наличие смектической фазы у ECh8, ECh10 ведет к слабому дополнительному повышению  $L_{\perp}^{(r)}$  в холестерической фазе по мере приближения к точке  $T_{ChA}$  фазового перехода Ch–SmA первого рода, скачкообразному возрастанию  $L_{\perp}^{(r)}$

в этой точке и слабому изменению в смектической фазе.

Сравнение зависимостей  $L_{\perp}(\Delta T)$  для гомологов ECh2 и ECh8 в холестерической фазе (рис. 1, 2), а также аналогичных зависимостей на рис. 2 для ECh8 и ECh10 показывает, что при фиксированном  $\Delta T$  соотношение величин  $L_{\perp}$  аналогично соотношению величин  $L_{\perp k}$ . Это указывает на связь

$$L_{\perp}(\Delta T) = A(\lambda)L_{\perp k}(\Delta T, \lambda) + B(\lambda), \quad (5)$$

которая хорошо выполняется для обсуждаемых ЖК и инвариантна относительно перехода Ch—SmA. Коэффициенты формулы (5) с высокой точностью связаны выражением  $B = (1 - A)/3$ . Например, для ECh2 (ECh8)  $B = -0.4160$  ( $-0.554$ ) и  $(1 - A)/3 = -0.4162$  ( $-0.552$ ). Это означает справедливость соотношения

$$A = (L_{\perp} - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3) = \text{const}, \quad (6)$$

предсказанного ранее для зависимости  $L_{\perp}(\Delta T)$  в нематических ЖК [3]. С учетом малости  $Q \ll 3$  выполняется соотношение  $(L_{\perp k} - 1/3) \sim Q$ . С другой стороны, в линейном по  $Q$  приближении справедлива связь  $Q \sim S$  [3], где  $S$  — параметр ориентационного порядка молекул относительно директора  $\mathbf{n}$ . Инвариантность соотношения (6) относительно перехода Ch—SmA показывает, что изменение  $\delta L_{\perp}$  при этом переходе и в смектической фазе обусловлено изменением  $\delta S$  ориентационного порядка молекул за счет их одномерного трансляционного упорядочения в смектической фазе [13]. Для исследованных здесь соединений значения  $A$  зависят от номера гомолога и лежат в интервале от 1.925 (ECh5) до 2.654 (ECh8). Они выше, чем  $A = 1.685$  и 1.817 для типичных нематиков СРЕБОВА и 5СВ при  $\lambda = 0.5893$  мкм [11].

С учетом (6) и результатов работы [9] при фиксированном значении  $\lambda$  температурную зависимость анизотропии  $\Delta f$  можно представить в виде

$$\Delta f = Q(\bar{\varepsilon} - 1)(1 - A)/3 = BQ(\bar{\varepsilon} - 1). \quad (7)$$

При этом выражение для  $\bar{f} = (f_{\parallel} + 2f_{\perp})/3$  имеет форму

$$\bar{f} = \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{3}[1 - A(1 - r_0)]. \quad (8)$$

Поскольку для одноосных ЖК, состоящих из стержнеобразных молекул, всегда  $A > 0$  и  $r_0 < 1$ , то  $\bar{f} < (\bar{\varepsilon} + 2)/3$  независимо от знака  $\Delta f$ . Это показывает некорректность изотропного тензора  $f_j = (\bar{\varepsilon} + 2)/3$  [14, 15]. Для изученных здесь соединений выполняются неравенства  $L_{\perp} > L_{\perp k}$ ,  $b < 0$  и  $\Delta f = (f_{\parallel} - f_{\perp}) < 0$ . Отсюда с учетом выражения (2) для  $b$  и  $r_0 < 1$  следуют ограничения

$$\bar{\gamma} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi r_0 N(\bar{\varepsilon} + 2)} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad (9)$$

которые показывают некорректность формулы [16, 17]

$$\bar{\gamma} = 3(\bar{\varepsilon} - 1)/4\pi N(\bar{\varepsilon} + 2), \quad (10)$$

использованной в [4, 6, 14, 15] и множестве других работ по оптике ЖК. В изотропном приближении  $\Delta f = b = 0$  левое неравенство в (9) переходит в равенство, а правое сохраняется.

Формуле (10) отвечают значения  $b = b_H = (1 - r_0) > 0$ ,  $L_{\perp}^{(H)} < L_{\perp k}$  и  $\Delta f > 0$ , противоречащие эксперименту. В формуле  $L_{\perp}^{(H)} = [A_H(L_{\perp k} - 1/3) + 1/3]$  выражение для  $A_H(\Delta T)$  имеет вид

$$A_H(\Delta T) = \frac{2\sqrt{3}(3 + Q)}{\sqrt{3}(6 + Q) + [27Q^2 + 4(\bar{\varepsilon} + 2)(3 - Q)(3 + 2Q)]^{1/2}}. \quad (11)$$

Вследствие малости  $Q \ll 3$  для ЖК и особенно для ХЖК со слабо поляризуемыми молекулами при температурном изменении  $Q$  в мезофазе изменение  $A_H(\Delta T)$  очень слабое. Для гомологов ECh*m* зависимости  $L_{\perp}^{(H)}(\Delta T)$  подчиняются соотношению (5) в холестерической и смектической фазах с коэффициентом корреляции выше 0.99999, а связь  $B_H = (1 - A_H)/3$  выполняется практически точно. Зависимость коэффициента  $A_H$  в (5) от номера гомолога очень слабая, и графики  $L_{\perp}^{(H)}(L_{\perp k})$  для всех гомологов лежат на одной прямой. В смектической фазе ECh10 значения  $L_{\perp k}$  и  $L_{\perp}^{(H)}$  очень близки к полученным для ECh8 и на рис. 2 опущены.

В работе [5] для планарной текстуры ХЖК вводился тензор Лорентца  $L_{\text{Ch}}$ , компоненты которого находились из соотношений  $L_{\parallel, \text{Ch}} = L_{\perp}$  и  $\text{Sp}L_{\text{Ch}} = 1$ . Анализ показывает, что условие  $\text{Sp}L_{\text{Ch}} = 1$  возможно при  $L_{\perp} = L_{\perp}^{(\text{Sub})} = [A_{\text{Sub}}(L_{\perp k} - 1/3) + 1/3]$ , где коэффициент  $A_{\text{Sub}}(\Delta T)$  дается выражением

$$A_{\text{Sub}}(\Delta T) = \frac{27(3 + Q)(4 + Q)}{2(3 - Q)(3 + 2Q)(6 + Q)(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \left\{ \left[ 1 + \frac{8(3 - Q)(3 + 2Q)(6 + Q)(\bar{\varepsilon} - 1)^{1/2}}{81(4 + Q)^2} \right] - 1 \right\}. \quad (12)$$

Отсюда следуют неравенства  $A_{\text{Sub}} < 1$ ,  $L_{\perp}^{(\text{Sub})} < L_{\perp k}$ . Значения  $L_{\perp}^{(\text{Sub})} < L_{\perp}^{(H)}$  очень близки. При температурном изменении  $Q$  в мезофазе изменение  $A_{\text{Sub}}(\Delta T)$  очень слабое. При фиксированных  $\Delta T$ ,  $\lambda$  и изменении  $Q \rightarrow 0$  за счет изменения химической структуры молекул величины  $A_H$  и  $A_{\text{Sub}}$  стремятся к пределу

$$A_{\text{lim}}^{(H)} = A_{\text{lim}}^{(\text{Sub})} = \sqrt{3}/[\sqrt{3} + (\bar{\epsilon} + 2)^{1/2}]. \quad (13)$$

При этом  $L_{\perp}^{(H)}$ ,  $L_{\perp}^{(\text{Sub})}$ ,  $L_{\perp k} \rightarrow 1/3$ . Таким образом, все известные допущения относительно значений  $\bar{\gamma}$  и  $\text{Sp}L_{\text{Ch}}$  [4–6] для ХЖК эквивалентны заданию величин  $L_{\perp} < L_{\perp k}$  и  $\Delta f > 0$  независимо от молекулярных свойств и значений  $\bar{\epsilon}$  и  $Q$ , что противоречит эксперименту.

Знак анизотропии  $\Delta f$  определяет величину компонент  $\gamma_1$  и  $\gamma_t$ , получаемых из данных рефрактометрии. Чтобы показать это, введем параметр  $q = \Delta\gamma/3\bar{\gamma}$  и представление [3]

$$q = (Q/3)(1 + \sigma), \quad (14)$$

где  $\sigma$  – поправка на анизотропию  $\Delta f$ . Знак  $\sigma$  противоположен знаку  $\Delta f$ . С учетом связи  $q(\Delta f)$  [9] и формулы (7) представим  $\sigma$  в следующем виде

$$\sigma = -\frac{B(9 - Q^2)(3 + 2Q)(\bar{\epsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\bar{\epsilon} + 2)r_0 + BQ(3 - Q)(3 + 2Q)(\bar{\epsilon} - 1)}. \quad (15)$$

Вследствие  $Q \ll 3$  изменение  $\sigma(\Delta T)$  в мезофазе слабое. При  $\lambda = 0.5893$  мкм для мезофазы ECh2 интервалу  $\Delta T = 1.5\text{--}28.8$  К соответствует интервал изменения  $\sigma = 0.366\text{--}0.379$ , и величина  $\sigma$  в (14) для ХЖК существенна. При фиксированных  $\Delta T$ ,  $\lambda$  и изменении  $Q \rightarrow 0$  за счет изменения химической структуры молекул величина  $\sigma$  стремится к предельному значению

$$\sigma_{\text{lim}} = -3B_{\text{lim}}(\bar{\epsilon} - 1)/(\bar{\epsilon} + 2). \quad (16)$$

Подстановка сюда  $B_{\text{lim}} = (1 - A_{\text{lim}})/3$  и  $A_{\text{lim}} = A_{\text{lim}}^{(H)}$  (13) дает известный результат [9]

$$\sigma_{\text{lim}}^{(H)} = \left(\frac{3}{\bar{\epsilon} + 2}\right)^{1/2} - 1. \quad (17)$$

Для ХЖК, как и для нематических ЖК с высокими и низкими значениями  $\Delta n$  [9], величина  $\sigma_H(Q) < 0$  несущественно отличается от (17). Так, при  $\lambda = 0.5893$  мкм для гомолога ECh2 интервалу  $\Delta T = 1.5\text{--}28.8$  К отвечают интервалы изменения

$\sigma_H = -0.156\text{--}(-0.159)$  и  $\sigma_{\text{lim}}^{(H)} = -0.154\text{--}(-0.157)$ . Компоненты  $\gamma_1$  и  $\gamma_t$  даются выражениями

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \bar{\gamma} \left[ 1 + \frac{2Q}{3S}(1 + \sigma) \right], \\ \gamma_t &= \bar{\gamma} \left[ 1 - \frac{Q}{3S}(1 + \sigma) \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Отсюда видно, что экспериментальные значения  $\sigma > 0$  (15) заметно повышают (снижают) величину  $\gamma_1$  ( $\gamma_t$ ) и анизотропию  $\Delta\gamma$  относительно их значений, отвечающих изотропному приближению  $\sigma = 0$  [3]. Значения  $\Delta f > 0$  и  $\sigma_H$ ,  $\sigma_{\text{Sub}} < 0$ , соответствующие модельным представлениям [4, 5], снижают (повышают) величину  $\gamma_1$  ( $\gamma_t$ ) и анизотропию  $\Delta\gamma$  относительно их значений при  $\sigma = 0$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный метод определения компонент  $L_j$  для ХЖК свободен от априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных свойствах (величине  $\bar{\gamma}$  [4, 5], силах осцилляторов молекулярных переходов [3, 10, 12]), лежащих в основе теоретических и экспериментальных [3, 10, 12] методов определения этих параметров в ЖК. Это важно для получения объективной информации о свойствах молекул в ЖК и их изменении в процессе молекулярной самоорганизации. Так, следствием установленной здесь анизотропии  $\Delta f < 0$  для ХЖК в видимой области является ограничение (9) на величину  $\bar{\gamma}$  и соответствующие поправки к значениям  $\gamma_1$ ,  $\gamma_t$  и  $\Delta\gamma$  (18). В то же время модельные теории, исходящие из априорных предположений о величине  $\bar{\gamma}$  [4, 5] или  $\text{Sp}L_{\text{Ch}} = 1$  [5, 6] дают значения  $\Delta f > 0$  и отвечающие им существенно заниженные (завышенные) величины  $\gamma_1$  и  $\Delta\gamma$  ( $\gamma_t$ ). Обнаруженная здесь зависимость  $L_{\perp}(\Delta\gamma)$  при фиксированных  $\Delta T$  и  $\lambda$ , общая для ХЖК и нематических ЖК [3], пока не имеет объяснения в рамках современной молекулярно-статистической теории локального поля.

Использование спектральных методов определения компонент  $L_j$  [3] для ХЖК осложнено дифракцией света на спиральной структуре [2] и неустрашимым деполяризующим влиянием тепловых флуктуаций директора  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  на результаты поляризационных спектральных измерений [3]. Рефрактометрия ХЖК свободна от влияния флуктуаций директора, а дифракционные поправки к  $n_{\perp, \text{Ch}}$  учитываются выражением (1) и для типичных ХЖК пренебрежимо малы. В результате точность рефрактометрического метода определения  $L_j$  для нематических и холестерических ЖК существенно выше точности спектральных методов [3]. Это позволило для исследованных

здесь ХЖК подтвердить зависимость (5), предсказанную для нематических ЖК, и обнаружить изменение  $L_{\perp}$  при фазовом переходе Ch—SmA первого рода. Показанные здесь новые возможности рефрактометрии в исследовании ХЖК могут стимулировать ее развитие в отношении повышения точности и расширения спектрального диапазона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bouligand Y.* // *Liquid Crystalline Order in Polymers* / Ed. by A. Blumstein, N.Y.: Acad. Press, 1978. Ch. 8. P. 276.
2. *Беляков В.А., Сонин А.С.* Оптика холестерических жидких кристаллов. М.: Наука, 1982. 360с.
3. *Аверьянов Е.М.* Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. 552 с.
4. *Krishnamurti D., Subramhanyam H.S.* // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* 1975. V. 31. № 1/2. P. 153.
5. *Subramhanyam H.S.* // *Indian J. Phys.* 1983. V. 57A. № 3. P. 268.
6. *Manohar R., Shukla J.P.* // *J. Phys. Chem. Solids* 2004. V. 65. № 7. P. 1643.
7. *Dreher R., Meyer G., Saupe A.* // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* 1971. V. 13. № 1. P. 17.
8. *Pelzl G., Sackmann H.* // *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1973. V. 254. № 5/6. P. 354.
9. *Аверьянов Е.М.* // *ЖЭТФ* 2009. Т. 135. № 1. С. 194.
10. *Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф.* // Там же. 1984. Т. 86. № 6. С. 2111.
11. *Аверьянов Е.М.* // *Жидкие крист. и их практ. польз.* 2008. № 4. С. 26.
12. *Аверьянов Е.М., Румянцев В.Г., Муратов В.М.* // *ЖЭТФ.* 1985. Т. 88. № 3. С. 810.
13. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
14. *Chandrasekhar S., Madhusudana N.V.* // *J. Phys. (Fr.) Colloq. C4.* 1969. V. 30. № 11–12. C4–24.
15. *Karat P.P., Madhusudana N.V.* // *Mol. Cryst. – Liq. Cryst.* 1976. V. 36. № 1–2. P. 51.
16. *Hendricks S.B., Jefferson M.E.* // *J. Opt. Soc. Am.* 1933. V. 23. № 9. P. 299.
17. *Вукс М.Ф.* // *Оптика и спектроскопия.* 1966. Т. 20. № 4. С. 644.

УДК 541.183,12+546.77

## СОРБЦИЯ МОЛИБДЕНА (VI) ИОНАМИ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

© 2010 г. М. Х. Умарахунов, У. А. Садыкова, Г. А. Ходжаева

Академия наук Республики Узбекистан, Институт водных проблем, Ташкент

E-mail: iwp@mail.ccc.uz

Поступила в редакцию 16.02.2009 г.

Изучена сорбция молибдена (VI) на ионитах КУ-2 × 8 и АВ-17 × 8 из растворов соляной кислоты ( $1 \times 10^{-5}$ –6 н.). Найдено изменение сорбции молибдена(VI) на катионите и анионите. По сорбции и электромиграции обнаружена изоэлектрическая точка молибдена в растворах соляной кислоты.

Растворы и пульпы электровыщелачивания некондиционных молибденсодержащих концентратов являются многокомпонентными системами. Для извлечения молибдена из растворов и сбросных вод используют осаждение в виде его неорганических и органических соединений. Методы требуют большего расхода реагентов и связаны с большими потерями металла при фильтровании. Это приводит к многократному повторению операций и усложняет технологический процесс.

В последние годы для извлечения молибдена из многокомпонентных систем применяются сорбционные методы [1–7] с использованием различных марок ионитов. Поэтому были проведены исследования сорбции молибдена на сильноосновных и высококислотных монофункциональных ионитах в широких интервалах концентрации соляной кислоты, а также методом электромиграции изучено распределение катионных и анионных форм молибдена (VI).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы молибдена различной кислотности готовили добавлением кислоты в раствор молибдата натрия. Опыт проводили в статических условиях, концентрация молибдат-иона ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) во всех опытах составляла 0.1 г-экв/л, продолжительность опыта 5 ч. Объем раствора во всех опытах составлял 50 мл, навеска ионита – 1 г. Экспериментально определяли равновесные концентрации молибдена в фазе ионита и в растворе [8]. Измерение pH проводили на приборе ЛН-340, кислотность устанавливали титрованием щелочью.

Опыты по электромиграции проводили в U-образных трубах с платиновыми электродами по методике [9]. В нижнюю часть U-образной трубки заливали раствор молибдата натрия с определенной концентрацией водородных ионов, боковые части трубки заполняли раствором с такой же

концентрацией водородных ионов, но без молибдена. Метод электромиграции применяется в основном для определения знака заряда исследуемых ионов в растворе. Кроме того, он позволяет получить информацию о форме нахождения иона, в частности молибдена, в растворе.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительные опыты показали, что воспроизводимые результаты получаются при концентрации молибдена  $5 \times 10^{-2}$  моль/л. Силу тока необходимо поддерживать на уровне 40 мА, а продолжительность опыта должна быть не менее 45 мин. По результатам анализа растворов анолита и католита находили содержание отрицательно и положительно заряженных соединений молибдена.

На основании полученных экспериментальных данных по сорбции и электромиграции было рассчитано распределение ионизированной части молибдена между анионными и катионными формами в зависимости от концентрации водородных ионов. Полученные результаты приведены на рис. 1, 2.

Молибден в солянокислых растворах образует соединения различного состава и заряда. Ранее методами экстракции, спектрофотометрии и ионного обмена установлено, что при концентрации HCl 0.3 моль образуются ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{4-}$ ,

$\text{MoO}_8\text{Cl}_{26}^{4-}$  и комплексы  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_5$ . Однако этих данных недостаточно для понимания и определения области существования различных форм молибдена. Нами исследована сорбция молибдена на ионитах АВ-17 × 8 и КУ-2 в широких интервалах концентрации соляной кислоты и pH среды. Из данных рис. 1 видно, что с изменением pH раствора от 1 до 5 сорбция молибдат-иона увеличивается на анионите. Дальнейшее увеличение pH раствора от 5 до 8 ведет к постепенному уменьшению сорбции молибдат-

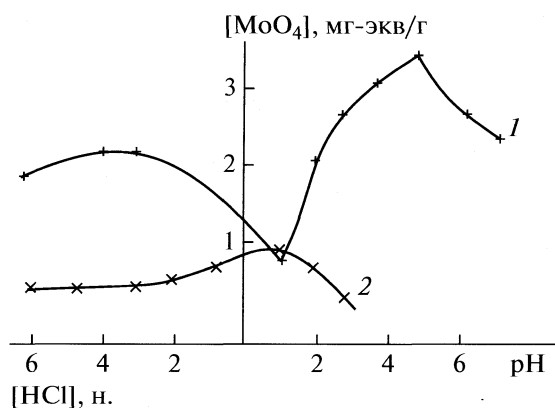


Рис. 1. Сорбция молибдена из растворов соляной кислоты на ионитах: 1 – АВ-17 × 8 в ОН-форме; 2 – КУ-2 в Н-форме.

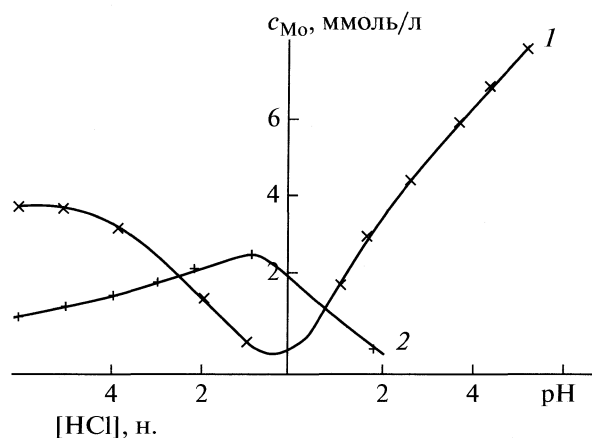


Рис. 2. Электромиграция молибдена из растворов соляной кислоты; 1 – содержание молибдена в анолите, 2 – содержание молибдена в католите.

иона на анионите (рис. 1), в пределах концентрации соляной кислоты 1–6 н. сорбция молибдато-иона на анионите плавно уменьшается. Данное явление объясняется образованием отрицательно заряженных комплексных ионов молибдена типа  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ . Сначала сорбируются молибдат-ионы, а потом комплексы, что приводит к образованию минимума на выходной кривой.

Для определения форм существования молибдена в растворе проводили его сорбцию на катионите КУ-2 из растворов соляной кислоты в приведенных выше интервалах концентрации. Полученные результаты представлены на рис. 1. Сорбция молибдена начинается с pH 3 и постепенно повышается до pH 1, а затем количество сорбированного иона молибдена начинает уменьшаться до 3 н. концентрации кислоты. В интервалах концентрации HCl 3–6 н. сорбция молибдена на катионите не изменяется, и кривая проходит почти параллельно оси абсцисс. Здесь образуется ион  $\text{MoO}_2^{2+}$ . Пересечение двух линий выходных кривых сорбции молибдена на анионите и катионите показывает, что изоэлектрическая точка находится при pH 1.

Из экспериментальных результатов по сорбции молибдена из растворов соляной кислоты видно, что молибден образует соединения различного состава и заряда. Для подтверждения полученных результатов по сорбции молибдена в присутствии соляной кислоты проводили определение знака заряда исследуемых ионов в растворе при различных концентрациях соляной кислоты методом электромиграции. Как видно из рис. 2, с понижением pH среды слабых кислотных растворов содержание отрицательно заряженных ионов молибдена уменьшается, а катионная фор-

ма появляется с pH 2. В 1 н. растворе HCl молибден максимально находится преимущественно в катионной форме, а дальнейшее увеличение кислотности приводит к медленному понижению содержания катионной формы молибдена. Начиная с концентрации 0.5 н. соляной кислоты содержания анионной формы молибдена растет, а в интервале 3–4 н. HCl почти не меняется. Максимальная концентрация анионной формы молибдена достигается при pH 5. Изоэлектрическая точка перехода катионных и анионных форм по электромиграции находится при pH 0.75.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Собинякова Н.М., Анучина Т.М., Степанов В.В., Корнеева С.Г. // Ионнообменные сорбенты в промышленности. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 173.
2. Шамсиев С.М. Извлечение молибдена: Автореф. дис. канд. хим. наук. Ташкент: Ин-т химии, 1964. 17 с.
3. Богомольская Е.П., Свиридовская Р.М., Акимова Т.А. Бюлл. Цветные металлы. 1958. 120 с.
4. Зеликман А.Н. // Журн. всеос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1971. № 16. С. 549.
5. Зеликман А.Н. // Металлургия тяжелых цветных металлов. Ч.Ш.М.: Наука, 1968.
6. Трушин Г.Р., Сущенко С.Н., Мокрышев А.И., Дадабаев А.Ю. // Ионнообменные процессы в гидрометаллургии цветных и редких металлов. Алма-Ата: Наука, 1972.
7. Набиванец Б.И. // Успехи химии. 1965. Т. 34. С. 49.
8. Зайчикова Л.Б. // Заводская лаборатория. 1979. № 9. С. 1025.
9. Бабко А.К., Набиванец Б.И. // Журн. неорган. химии. 1957. Т. 11. № 9. С. 2085.



УДК 534.22.2 + 621.762.212.001

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Kr, CO<sub>2</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> НА ВРЕМЕНА ФОРМИРОВАНИЯ УСТОЙЧИВОГО ФРОНТА ПЛАМЕНИ СМЕСЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗА, ИЗОБУТИЛЕНА С КИСЛОРОДОМ И ВОДОРОДА С ВОЗДУХОМ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ИСКРОВОМ РАЗРЯДОМ

© 2010 г. Н. М. Рубцов, Б. С. Сеплярский, В. И. Черныш, Г. И. Цветков

*Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черногловка, Московская область*

*E-mail: nmrubtss@mtu-net.ru*

Поступила в редакцию 12.05.2009 г.

С помощью цветной скоростной цифровой кино съемки изучено распространение ламинарного сферического пламени на начальной стадии в предварительно перемешанных стехиометрических смесях природного газа, изобутилена с кислородом и добавками криптона и углекислого газа, а также в водородо-воздушной смеси при атмосферном давлении в бомбе постоянного объема. Показано, что в условиях эксперимента ( $T_0 = 298$  К,  $p_0 = 100$  Торр, энергия искрового разряда  $E_0 = 0.91$  Дж) при разбавлении горючих смесей этими добавками время формирования устойчивого фронта пламени увеличивается более чем в 10 раз. Установлено, что введение малой химически активной добавки (1.2% изобутилена) в стехиометрическую смесь водорода с воздухом приводит к резкому увеличению времени формирования устойчивого фронта пламени, что указывает на важную роль химического механизма реакции в формировании очага горения.

В большинстве процессов газофазного горения химические реакции в пламени идут по сложному разветвленно-цепному механизму с участием активных частиц (атомов и радикалов), при этом скорость разветвления цепей существенно зависит от температуры [1–5], что позволяет использовать химические методы для управления горением [2–4]. В механизмах окисления углеводородов реакция нелинейного разветвления цепей, которая может обеспечить нетепловое распространение пламени, отсутствует [5]. Поэтому главным фактором обратной связи, обеспечивающим стационарное распространение зоны химической реакции, является саморазогрев, наряду с особенностями кинетики процесса горения [6, 7].

Формирование стационарного фронта пламени (ФП) при искровом зажигании горючей углеводородной смеси является малоизученной областью физики горения [1, 2, 5, 8, 9]. Одной из причин такого состояния проблемы является трудность экспериментального изучения процесса зажигания, связанная с малыми временами формирования ФП.

Целью настоящей работы является экспериментальное определение условий формирования устойчивого сферического фронта пламени с использованием скоростной цветной кино съемки.

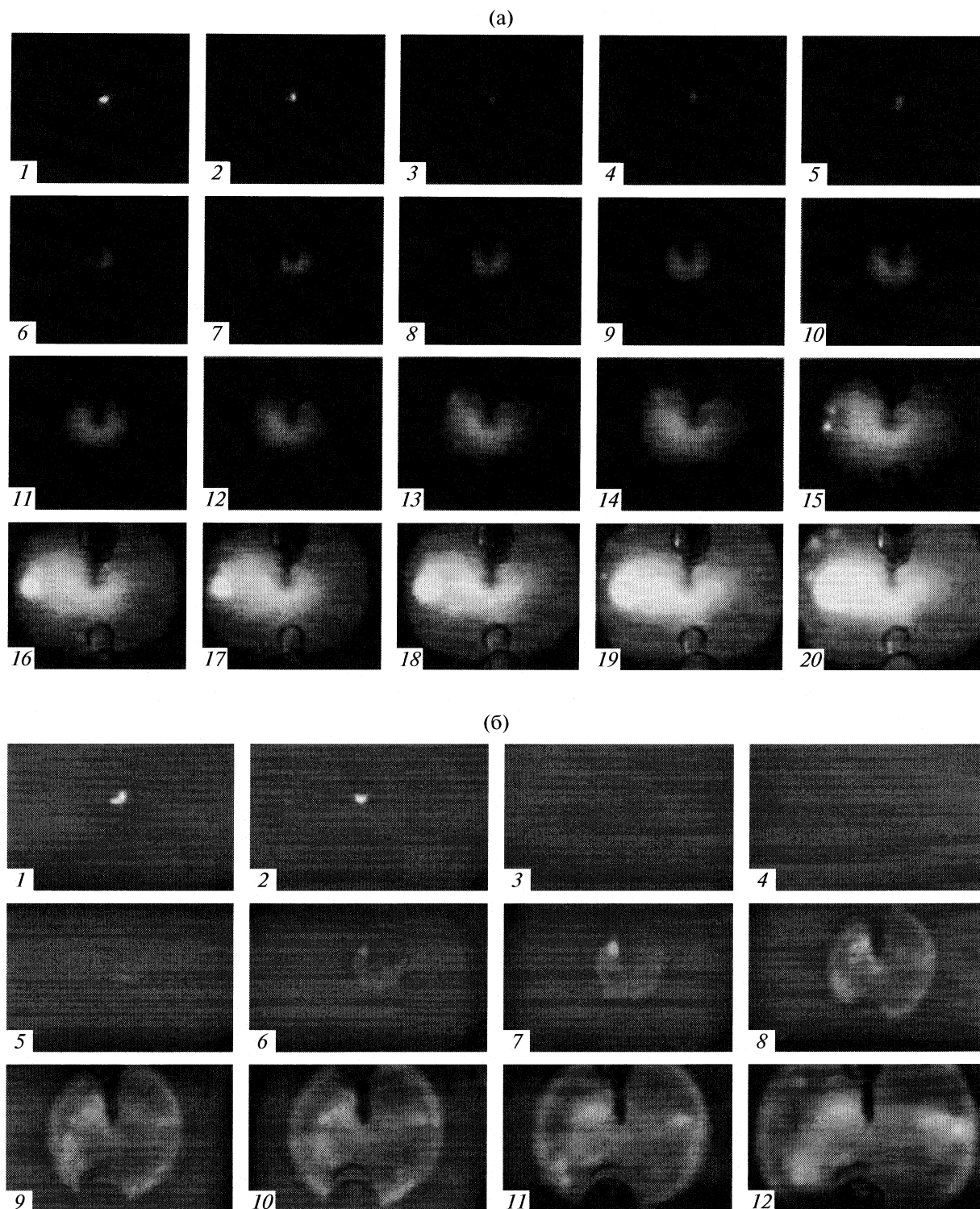
Зона интенсивного свечения фронта пламени и зона максимального изменения плотности газа, фиксируемая в проходящем свете (теневого и

шлирен методы) не совпадают одна с другой. Это различие должно быть особенно существенно при изучении начальной стадии процесса зажигания, что не позволяет использовать теневой метод для фиксации момента формирования устойчивого ФП.

В отличие от теневого метода, когда регистрируется только область резкого изменения плотности газа в волне горения, цветная кино съемка дает возможность регистрировать интенсивность излучения, что позволяет надежно изучать динамику изменения положения ФП в пространстве и во времени, даже на стадии формирования ФП.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

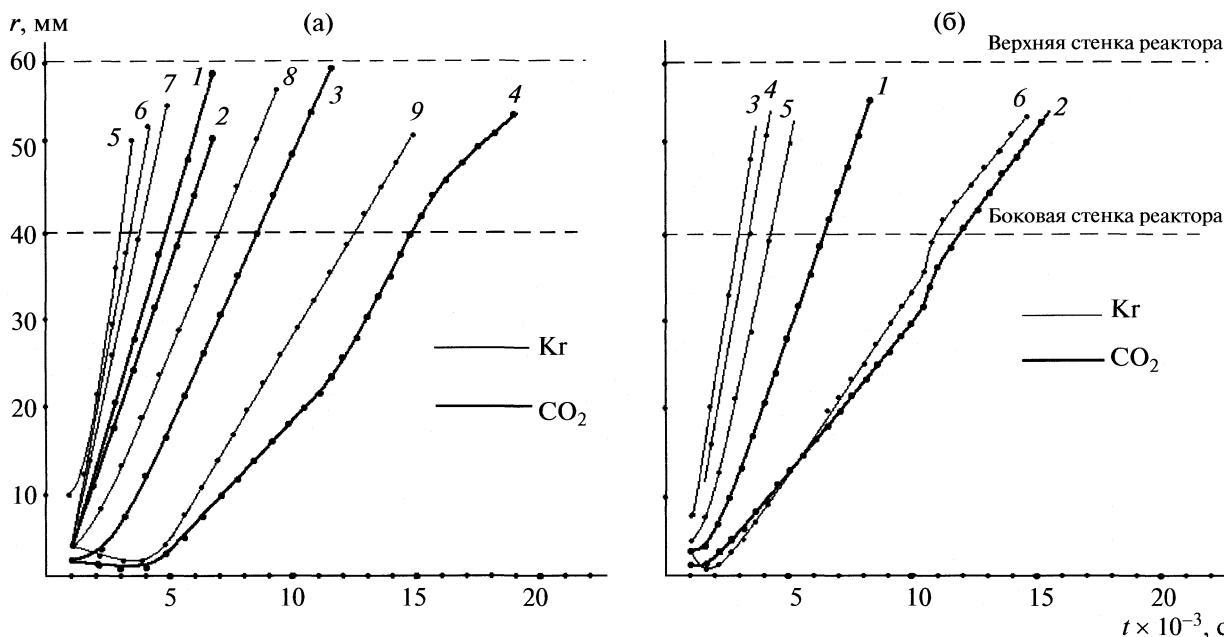
Экспериментальная установка состоит из бомбы постоянного объема, представлявшей собой кварцевый цилиндр диаметром 8 и высотой 12 см с оптическими окнами на торцах и с боковой стороны цилиндра, систем напуска газов и поджига горючей смеси. Регистрацию излучения при распространении ФП осуществляли цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 300–1200 с<sup>-1</sup>), сигнал с которой подавали на компьютер. Зажигание осуществляли с помощью искрового разряда ( $E_0 = 0.91$  Дж) в центре реактора, расстояние между электродами составляло ~0.5 мм. Эксперименты проводили с горючими стехиометрическими смесями природного газа (ПГ) и изобутилена (*изо*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) с кислородом



**Рис. 1.** Киносъемка процесса распространения сферического фронта пламени с частотой кадров  $1200 \text{ с}^{-1}$ : а –  $(\text{ПГ} + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 50\% \text{ CO}_2$ ,  $p_0 = 100 \text{ Торр}$ ,  $T_0 = 298 \text{ К}$ ,  $E_0 = 0.91 \text{ Дж}$ ; б –  $(\text{изо-C}_4\text{H}_8 + \text{O}_2)_{\text{стех}} + 80\% \text{ Kr}$ ,  $p_0 = 100 \text{ Торр}$ ,  $T_0 = 298 \text{ К}$ ,  $E_0 = 0.91 \text{ Дж}$ .

при разбавлении инертными добавками  $\text{CO}_2$  и  $\text{Kr}$  при общем суммарном давлении  $p_0 = 100 \text{ Торр}$  и начальной температуре  $T_0 = 298 \text{ К}$ . Добавки  $\text{CO}_2$  и

$\text{Kr}$  в смесь  $\text{ПГ} + \text{O}_2$  составляли 20–45% для  $\text{CO}_2$  и 30–75% для  $\text{Kr}$ , а в смесь  $\text{изо-C}_4\text{H}_8 + \text{O}_2$  составляли 35–60% для  $\text{CO}_2$  и 60–80% для  $\text{Kr}$ .



**Рис. 2.** Временная динамика увеличения видимого радиуса излучения сферического фронта ламинарного пламени в зависимости от состава горючей смеси ( $p = 100$  Торр, 298 К): а – 1 – 70% (ПГ + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 30% CO<sub>2</sub>, 2 – 65% (ПГ + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 35% CO<sub>2</sub>, 3 – 60% (ПГ + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 40% CO<sub>2</sub>, 4 – 55% (ПГ + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 45% CO<sub>2</sub>, 5 – 55% (ПГ + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 45% Кг; б – 50% (ПГ + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 50% Кг; 7 – 40% (ПГ + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 60% Кг; 8 – 30% (ПГ + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 70% Кг; 9 – 25% (ПГ + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 75% Кг; 6 – 1 – 50% (изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 50% CO<sub>2</sub>; 2 – 40% (изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 60% CO<sub>2</sub>; 3 – 40% (изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 60% Кг; 4 – 35% (изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 65% Кг; 5 – 30% (изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 70% Кг; 6 – 20% (изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 80% Кг.

В экспериментах с горением водородо-воздушных смесей при атмосферном давлении использовали реактор из нержавеющей стали длиной 16 см и диаметром 10 см, снабженный съемными крышками и оптическими окнами из оргстекла. В центре реактора располагали электроды искрового зажигания, расстояние между которыми составляло 0.5 мм. Использовали смеси 40%Н<sub>2</sub> + воздух + (0–1.2%) изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub>. Для визуализации пламени в смесь добавляли 0.5% ССl<sub>4</sub>.

Давление в процессе горения регистрировали с помощью пьезоэлектрических датчиков, сигнал с которых подавали на электронно-лучевой запоминающий осциллограф С9-16. Перед каждым опытом реакторы откачивали до давления  $10^{-2}$  Торр с использованием форвакуумного насоса 2НВР-5Д. Давление в реакторах измеряли газоразрядным манометром ВДГ-1 и вакуумметром ВИТ-2. Природный газ по данным газовой хроматографии содержал 98% метана (2% пропана и бутана), газы O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Кг, изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub>, а также ССl<sub>4</sub> использовали марки “х.ч.”

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлен типичный результат киносъемки процесса формирования и распространения сферических ФП с частотой кадров 1200 с<sup>-1</sup> ((ПГ + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 50% CO<sub>2</sub>, (изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>)<sub>стех</sub> + 70%

Кг,  $P = 100$  Торр,  $T_0 = 298$ К,  $E_0 = 0.91$  Дж). На этих кадрах хорошо визуализируется сферический голубой ФП, обусловленный излучением электронно-возбужденных частиц СН (431 нм), СН<sub>2</sub>O (470 нм) [2.10], опережающий высокотемпературную оранжевую область свечения продуктов горения. Из рис. 1 видно, что в разбавленных смесях отчетливо регистрируется период индукции в процессе развития очага инициирования (кадры 3–5 рис. 1а, кадры 3–4 рис. 1б).

Отметим, что исследование процесса выхода скорости распространения пламени водород–кислород–азот и водород–углеводород–кислород–азот при 1 атм на стационарное значение исследовали в работе [11, 12]. Полученные результаты трактовали только с той точки зрения, что время формирования стационарного ФП зависит, прежде всего, от кривизны фронта пламени на начальной стадии. Однако, из рис. 2, на котором представлена динамика увеличения видимого радиуса  $r_1$  очага, а затем и сферического ФП в зависимости от состава смеси, видно, что время возникновения стационарного ФП возрастает с увеличением степени разбавления горючей смеси (т.е. при приближении к концентрационному пределу) и не определяется кривизной ФП. Кроме того, хотя в пламени ПГ–O<sub>2</sub> образуются вторичные очаги воспламенения (яркие точки на рис. 1а), имеющие совершенно другую кривизну,

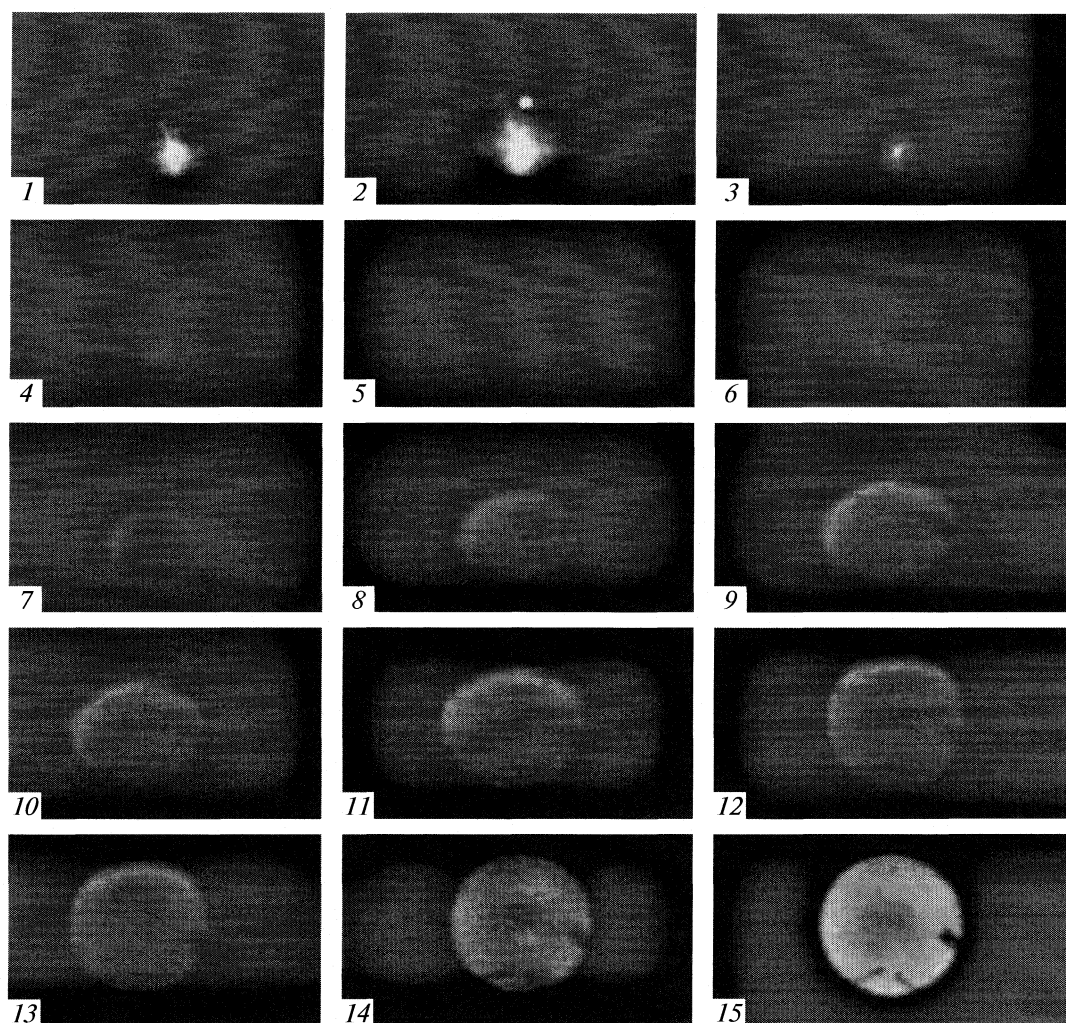


Рис. 3. Формирование устойчивого фронта пламени в смеси  $\text{H}_2$  – воздух при атмосферном давлении в присутствии 1.2% *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8$ . Фронт водородного пламени подсвечен добавкой 0.5%  $\text{CCl}_4$ . Скорость съемки 1200 кадров/с.

эти возмущения ФП не приводят к изменению скорости пламени (см. рис. 2). Укажем, что факт обнаружения вторичных очагов воспламенения при горении природного газа в литературе не описан и требует дальнейшего исследования.

По данным рис. 2 были определены времена формирования устойчивого ФП –  $\tau_f$ . Это время, представляющее собой период индукции и особенно отчетливо выраженное для околопредельных смесей (кривые 4, 9 рис. 2а и кривые 2, 6 рис. 2б), определялось как момент выхода на линейную зависимость координаты фронта пламени от времени. Обработка экспериментальных данных позволила сделать вывод о том, что для этих исследуемых смесей момент выхода на линейную зависимость координаты фронта пламени соответствует радиусу ФП  $4 \pm 1$  мм как для  $\text{CO}_2$  так и для  $\text{K}_g$  в качестве разбавителя. Данные, приведенные на рис. 2, для околопредельных смесей свидетельствуют о существовании начального очага горе-

ния минимального размера, из которого может развиться стационарная волна горения [13–15].

Задача об очаговом тепловом взрыве наряду с анализом нестационарной картины воспламенения очага разогрева для химической реакции нулевого порядка рассмотрена в работах [14, 15]. Анализ очагового воспламенения в [14, 15] сводится к изучению динамики зоны реакции в условиях охлаждения очага инертной средой. С течением времени происходит охлаждение вещества у поверхности очага, граница зоны реакции перемещается к центру очага. Если к моменту времени, когда адиабатический период индукции теплового взрыва, рассматриваемого в этой упрощенной модели, еще не истек, размер зоны реакции в очаге станет таким, что тепло не будет успевать отводиться, то произойдет воспламенение очага. Таким образом, для воспламенения очага необходимо, чтобы за время адиабатического периода индукции размер зоны реакции не стал меньше критического. Последовательности

кадров, приведенные на рис. 1 а, б позволяют сделать вывод, что эта модель качественно описывает эволюцию очага. Вместе с тем очевидно, что рассмотрение теплового взрыва очага на примере одностадийной реакции нулевого порядка не дает возможности учесть разветвленно-цепной характер горения, в том числе влияние небольших количеств химически активных добавок на особенности воспламенения и горения. Сказанное иллюстрируют приведенные ниже результаты.

На рис. 3 приведен результат скоростной кино съемки формирования устойчивого фронта пламени, подсвеченного 0.5%  $\text{CCl}_4$ , в смеси  $\text{H}_2$  – воздух при атмосферном давлении в присутствии 1.2% изобутилена. В опыте в тех же условиях, но без добавки *изо*- $\text{C}_4\text{H}_8$ , ФП достигает верхнего края оптического окна не на 12-м кадре съемки, как на рис. 3, а уже на втором кадре после искрового поджига. Это означает, что малая добавка изобутилена (1.2%) приводит к значительному уменьшению скорости пламени и появлению наблюдаемого (при данной частоте кадров) временного промежутка, представляющего собой  $\tau_f$ . Укажем, что добавка 0.5%  $\text{CCl}_4$  в этих условиях является инертной и не проявляет ингибирующего действия на горение стехиометрической смеси водорода с воздухом в согласии с результатами [16].

Таким образом, данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что реальная картина эволюции очага не может быть описана моделью, использующей реакцию нулевого порядка. Об этом свидетельствует сильное влияние малой химически активной добавки на время формирования ФП, т.е. эволюция очага зависит как от теплового эффекта реакции, так и от химического механизма взаимодействия исходных реагентов [3]. Следовательно, при теоретическом анализе задачи об очаговом воспламенении в случае газофазного горения из-за необходимости учета особенностей разветвленно-цепного химического механизма процесса нужно рассматривать не только охлаждение очага инертной средой, но и потоки активных центров горения в непрореагировавший газ, при этом одним из определяющих параметров будет являться период индукции цепного воспламенения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-01034-а, № 09-03-00622-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.А., Либрович В.Б., Махвиладзе Д.В. Математическая теория распространения пламени. М.: Изд-во АН СССР, 1980. 620 с.
2. Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В. Химия газофазного горения. М.: Химия, 1987. 240 с.
3. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1755.
4. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1997. 268 с.
5. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases, N.Y., L.: Acad. Press, 1987. 566 p.
6. Зельдович Я.Б. // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. № 3. С. 305.
7. Rubtsov N.M., Seplyarsky B.S., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I. // Mendeleev Communications. 2008. V. 18. P. 105.
8. Варнац Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. Г.Л. Агафонова, П.А. Власова. М.: Физматлит, 2003. 352 с.
9. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1992. 161 с.
10. Гейдон А. Спектроскопия пламен. М.: Изд-во иностр. лит. 1959. 384 с.
11. Betev A.S., Karpov V.P., Semenov E.S. // Chem. Phys. Reports. 1997. V. 16. № 10. P. 1861.
12. Карпов В.П., Липатников А.Н. // Докл. АН СССР. 1995. Т. 341. № 4. С. 484.
13. Розловский А.И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980. 376 с.
14. Сеплярский Б.С., Афанасьев С.Ю. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 5. С. 646.
15. Сеплярский Б.С., Афанасьев С.Ю. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 22. № 6. С. 9.
16. Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 49. № 3. С. 363.

УДК 577.1:544.4:543.4

## МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДНО-ЛИПИДНОГО СУБСТРАТА

© 2010 г. В. В. Крайник, В. Н. Ушкалова

Сургутский государственный университет ХМАО-Югры

E-mail: [kraunikvika@mail.ru](mailto:kraunikvika@mail.ru)

Поступила в редакцию 08.06.2009 г.

Спектроскопическим методом исследованы процессы водно-эмульсионного окисления этилолеата в присутствии комплексов меди (II) с  $\alpha$ -аланином в качестве катализатора. В УФ-спектрах пробы выявлен конкурентный характер образования и распада гидропероксидов в процессе окисления. В спектрах видимой области водной фазы обнаружено постоянное присутствие комплекса меди(II) с  $\alpha$ -аланином, в органической фазе – образование аналогичного комплекса меди(I). Предположено участие комплексов в реакциях зарождения цепей и распада гидропероксидов.

В последние годы в связи с тем, что доказан свободно-радикальный механизм развития многих патологий, уделяется большое внимание изучению процессов пероксидного окисления липидов (ПОЛ) биомембран [1–5]. Наиболее изучено каталитическое влияние соединений железа на процессы ПОЛ [4, 5], между тем во многих окислительных системах клетки обнаружены катионы меди. В организме медь, как правило, присутствует в виде координационных соединений (КС) с белками, аминокислотами и другими биомолекулами [6]. Несмотря на важное значение указанных соединений, ряд аспектов их биологического действия, в том числе и влияние на ПОЛ, остается до конца невыясненным.

Ранее [7] волюмометрическим методом нами было установлено каталитическое влияние на процессы окисления липидного субстрата КС меди (II) с  $\alpha$ -аланином в соотношении 1 : 2. В данной работе продолжено изучение ПОЛ в водно-эмульсионной среде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения и очистки реагентов описана ранее [7]. Окисление молекулярным кислородом пробы, состоящей из этилолеата, эмульгатора цетилтриметиламмония бромид, КС меди (II) с  $\alpha$ -аланином и воды осуществляли в термостатируемой ячейке при  $(25, 37, 60) \pm 0.2^\circ\text{C}$  и оптимальном перемешивании [7, 8]. Конечная концентрация в растворе: этилолеат – 0.7, эмульгатора –  $(5–15) \times 10^{-2}$ , меди –  $(2–3) \times 10^{-2}$ ,  $\alpha$ -аланина –  $(4–5) \times 10^{-2}$  моль/л.

Во времени отбирали по 100 мкл пробы. Органическую фазу отделяли, экстрагировали гексаном до концентрации этилолеата в пробе  $1.2 \times 10^{-4}$  моль/л, сушили безводным сульфатом на-

трия и записывали спектры в области поглощения этилолеата и продуктов окисления в диапазоне 200–300 нм. Водную фазу разбавляли водой до 1.5 мл и записывали спектры в области поглощения соединений меди в диапазоне 400–900 нм. Для изучения действия катализатора в органической фазе исходную пробу объемом 4 мл центрифугировали в течение 1 ч при 3000 об/мин, отбирали 0.35 мл органической фазы, добавляли 1 мл гексана, сушили и записывали спектры в области 400–900 нм. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-2000.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В УФ-спектрах пробы, окисленной при  $37^\circ\text{C}$ , наблюдается полоса с максимумом в области 202–204 нм, в области 220–230 нм она выходит на плато и затем снижается при  $\sim 250$  нм (рис. 1). В течение первого часа окисления оптическая плотность при 202–204 и 220–230 нм меняется экстремально, достигая максимального значения через 15 мин после начала эксперимента. В течение следующего часа окисления оптическая плотность постепенно снижается. Для более полной оценки процесса окисления аналогичный эксперимент был проведен при 24 и  $60^\circ\text{C}$ . Экстремальный характер изменения оптической плотности наблюдается и при данных температурах окисления. Максимальное значение оптической плотности появляется через 60 и 5 мин после начала эксперимента при 24 и  $60^\circ\text{C}$  соответственно.

В спектрах водной фазы отмечается полоса с максимумом в области 620 нм, соответствующая поглощению КС меди (II) с  $\alpha$ -аланином (рис. 2). Через 5 мин после начала эксперимента оптическая плотность снижается в 2 раза, в течение последующих 2 часов окисления оптическая плотность меняется незначительно. В спектрах орга-

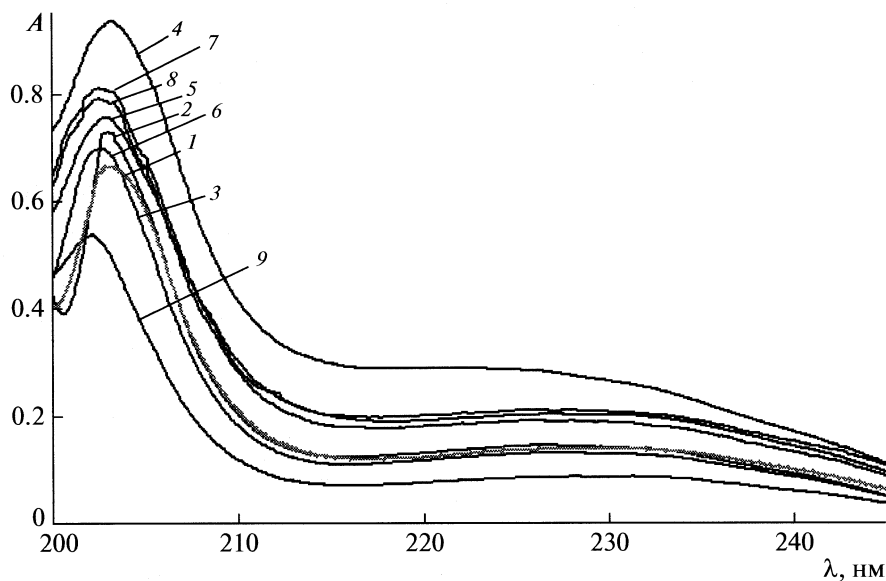


Рис. 1. Изменения в УФ-спектрах поглощения растворов этилолеата в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6), 60 (7), 90 (8) и 120 мин (9) окисления при 37°C.

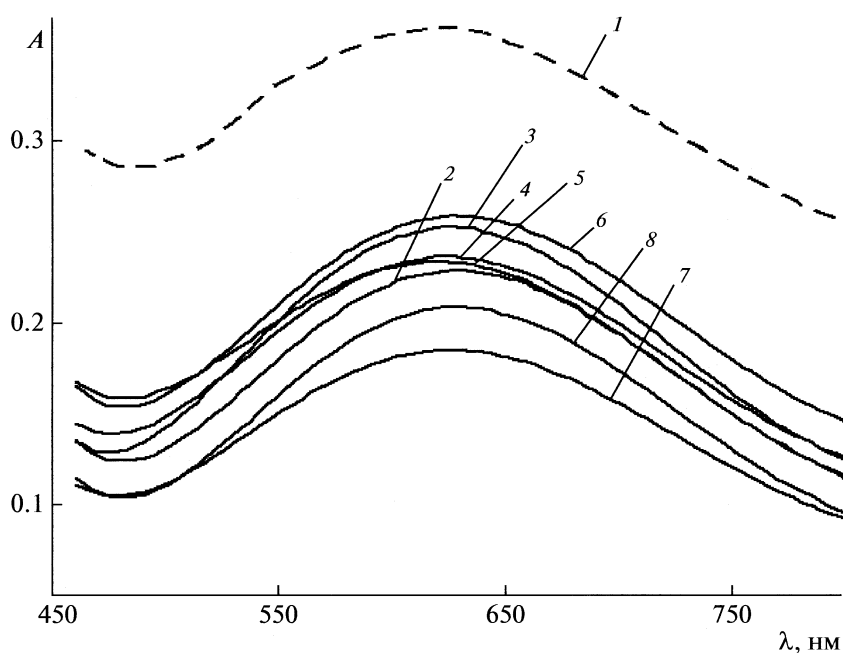


Рис. 2. Изменения в спектрах поглощения водной фазы в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 60 (6), 90 (7) и 120 мин (8) окисления при 37°C.

нической фазы в видимой области (рис. 3) присутствует полоса с максимумом в области 670 нм, вероятно, относящаяся к аналогичным комплексам меди (I) [9, 10]. Интенсивность данной полосы в течение 30 мин окисления увеличивается, а затем сохраняется на определенном уровне в течение всего эксперимента.

В результате исследования спектров органической фазы в процессе окисления установлено, что полоса 202–204 нм принадлежит  $\alpha$ -ненасыщен-

ным гидропероксидам. В условиях эксперимента гидропероксиды быстро разлагаются, и наблюдается экстремальное изменение оптической плотности (рис. 1). Этот факт подтверждается увеличением оптической плотности в области 202–204 нм с ростом температуры до 60°C. С течением времени процессы распада преобладают над процессами образования гидропероксидов, о чем свидетельствует незначительное снижение оптической плотности по сравнению с начальными этапами окисления.



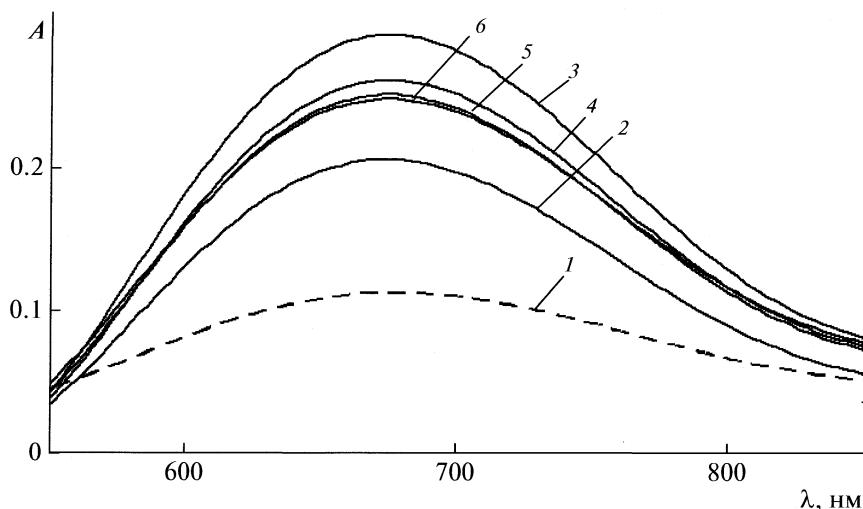
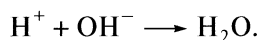
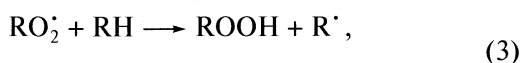
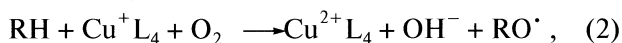
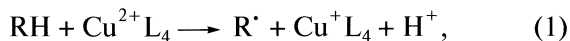


Рис. 3. Изменения в спектрах поглощения органической фазы в течение 0 (1), 10 (2), 30 (3), 60 (4), 90 (5) и 120 мин (6) окисления при 60°C.

По данным спектроскопического исследования также установлено, что гидропероксиды разлагаются с образованием предположительно ненасыщенных карбонильных соединений, поглощающих в области 217–230 нм (рис. 1).

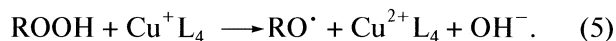
Результаты исследования пробы в видимой области позволяют сделать вывод о том, что в процессе окисления катализатор (КС меди (II) с  $\alpha$ -аланином) не разрушается. В пользу этого предположения свидетельствует постоянное положение максимума полосы комплекса в процессе окисления и отсутствие в спектрах полосы с максимумом при 700 нм, характерной для несвязанной меди (II). Катализатор расходуется до определенной концентрации, на что указывает снижение оптической плотности в водной фазе (рис. 2, кривые 1, 2), затем устанавливается равновесная концентрация катализатора (рис. 2, кривые 2–8). Каталитическим действием обладает, вероятно, безводный комплекс меди (I), образующийся в органической фазе, концентрация которого также достигает равновесного значения в процессе окисления (рис. 3, кривые 3–6).

Исходя из литературных [2–4] и полученных экспериментальных данных предполагается следующая схема механизма влияния комплексов на процесс окисления. Увеличение концентрации гидропероксидов возможно объяснить участием КС меди в реакциях зарождения цепей и продолжения:



Уменьшение концентрации гидропероксидов, более интенсивное с увеличением температуры,

объясняется, возможно, участием катализатора в стадии распада гидропероксидов, не обеспечивающей разветвления цепей:



В соответствии с предполагаемой схемой все приведенные реакции идут конкурентно, что позволяет установление равновесия комплексов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 8. С. 1298.
2. Roginsky V.A., Lassi E.A. // Food Chem. 2005. V. 92 (2). P. 235.
3. Эмануэль Н.М. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 10. С. 1721.
4. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука, 1972. 249 с.
5. Roginsky V.A., Barsukova T.K., Stegmann // Biochim. Biophys. Acta. 1997. V. 1335. P. 33.
6. Удрис Г.А., Нейланд Я.А. Биологическая роль меди. Рига: Зинатне, 1990. 189 с.
7. Крайник В.В., Журавлева Л.А., Ушкалова В.Н. // Вестн. ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2008. № 5. С. 31.
8. Ушкалова В.Н., Иоанидис Н.В., Кадочникова Г.Д. и др. Контроль перекисного окисления липидов. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1993. 181 с.
9. Марченко З.Н. Фотометрическое определение элементов / Пер. с польск. М.: Мир, 1971. 501 с.
10. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1967. Т. 4. 920 с.