

Том 77, Номер 9

ISSN 0044-4537

Сентябрь 2003



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 77 № 9 2003 Сентябрь

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

*Главный редактор*  
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,  
Г.Ф. Воронин, В.В. Громов (*заместитель главного редактора*),  
В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин,  
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,  
Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*), Р.З. Сагдеев,  
М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,  
С.Ф. Тимашев, 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:* 119991 Москва, Мароновский пер., 26  
тел. 238-21-88  
E-mail: belenkina@mtu-net.ru

Москва  
Издательство "Наука"  
Международная академическая  
издательская компания "Наука/Интерпериодика"

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 77, номер 9, 2003

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические параметры растворов алкилов элементов подгруппы цинка <i>А. К. Баев</i>	1543
Влияние иона $Mg^{2+}$ на термодинамические характеристики комплексообразования редкоземельных элементов с <i>n</i> -масляной кислотой в водных растворах по данным калориметрического титрования <i>М. М. Арутюнян, И. В. Сухно, В. Ю. Бузько, В. Т. Панюшкин</i>	1547
Растворимость и состав твердых фаз в системе трис-пivalоилтрифторацетонат неодима–добензоилметан–этанол <i>Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, А. Г. Требников, Н. В. Радик</i>	1551
Термодинамический расчет фазовых равновесий в системе барий–медь–неодим <i>В. А. Лысенко</i>	1556
Стандартные энтальпии образования твердых комплексов нитрата хрома и гистидина <i>Янг Ксуву, Чен Санпинг, Гао Шенгли, Ши Квижен</i>	1561

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Модель термокинетических осцилляций на поверхности катализатора <i>В. И. Быков, С. Б. Цыбенкова</i>	1566
Кинетика растворения меди в водном растворе олигомера винилацетата, 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ина, малеинового ангидрида и <i>N</i> -винилпирролидона <i>В. Н. Кисленко, Р. М. Верлинская</i>	1570
Кинетика дегидратации некоторых селенитов в неизотермическом режиме <i>Л. Т. Влаев, С. Д. Генцева, Г. Г. Господинов</i>	1574
Влияние буферных стадий на критические эффекты каталитических реакций <i>В. И. Быков, А. Н. Иванова</i>	1580
Адсорбционные и каталитические свойства медьсодержащих цеолитов Cu/ZSM-5 и Cu/ER1 в реакции окисления монооксида углерода <i>В. К. Яцимирский, Л. П. Олексенко, Г. М. Тельбиз, А. В. Швец, И. В. Кузьмич</i>	1584
Строение и энергетические характеристики аддуктов, образующихся в каталитической системе $Sr_2TiMeCl/(AlMeCl_2 + H_2O)$ <i>Э. А. Фушман, Л. Ю. Устынюк, А. Д. Марголин, С. С. Лалаян</i>	1588

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Спектральное и термогравиметрическое исследование сольватации спиртом карбоксизамещенных цинк(II)фталоцианинов <i>О. В. Петрова, Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников</i>	1594
---	------

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Сольваты в системе формамид–вода по данным протонной магнитной релаксации <i>И. В. Сухно, В. Т. Панюшкин, В. Ю. Бузько, Т. Е. Джигоев, И. А. Ковалева</i>	1599
Особенности взаимодействия монооксида углерода с полиметаллическими наносистемами, включающими родий, палладий и металлы подгруппы Ib <i>Е. И. Кочеткова, Н. П. Соколова</i>	1605
Влияние нестехиометрии на изменение электронного строения кобальтита лития при химической деинтеркаляции $Li_{1+x}CoO_2$ ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) <i>В. В. Каичев, Н. В. Косова, Е. Т. Девяткина, В. И. Бухтияров, Д. Г. Келлерман</i>	1609

Модель колебательного квантового туннелирования электронов в высокотемпературных сверхпроводниках <i>Д. В. Корольков, Ю. П. Костиков, Г. А. Скоробогатов</i>	1616
Взаимодействие воды с простыми молекулами в поле дефектов кристаллической решетки цеолита <i>Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов</i>	1620

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Структурные изменения частиц сажи при адсорбции воды <i>Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова, Н. А. Зубарева, О. Б. Поповичева, Н. К. Шония</i>	1625
Гидрофобность координационных комплексов ненасыщенных липидов с ионами серебра <i>В. П. Пчелкин</i>	1633
Идентификация агрегатного состояния аргона, адсорбированного цеолитом NaA в сверхкритической области <i>Г. И. Березин, А. А. Прибылов, К. О. Мурдмаа</i>	1640
Сорбционно-восстановительное взаимодействие тетрахлороаурат-ионов с активными углями <i>Ю. А. Тарасенко, В. Ф. Лапко, С. А. Копыл, В. С. Куць, И. П. Герасимюк</i>	1644
Адсорбционные свойства и смачиваемость лиофобных кремнийорганических монослоев на кремнеземе <i>Т. М. Рощина, Н. К. Шония, Н. А. Зубарева, А. Ю. Фадеев</i>	1650
Сорбция ионов <i>d</i> -элементов желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) никеля(II) <i>О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева</i>	1660
Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности системы InSb–ZnSe <i>И. А. Кировская, О. П. Азарова</i>	1663
Адсорбционные свойства иммобилизованных на кремнеземе полимедьорганиосилоксанов <i>Е. В. Власенко, М. М. Левицкий, С. Н. Ланин, И. Г. Тарханова, В. В. Смирнов</i>	1668

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

Термодинамическая концепция идеального каскада экстракторов <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i>	1672
Расчет стандартных термодинамических функций сорбции в газожидкостной хроматографии <i>Л. А. Онучак, С. Ю. Кудряшов, В. А. Даванков</i>	1677

### **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

О механизме взаимодействия кверцетина с ионами серебра в обратных мицеллах <i>Е. М. Егорова, А. А. Ревина</i>	1683
---	------

### **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Электрон-ядерные магнитные взаимодействия и химическая реакционная способность в слабых магнитных полях <i>В. Л. Бердинский, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко</i>	1693
---	------

### **БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Кинетика инактивации глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназы в растворах низкочастотным ультразвуком <i>Ж. В. Рачинская, Е. И. Карасёва, Д. И. Метелица</i>	1700
--	------

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О значениях критических индексов системы жидкость–газ

*В. А. Рабинович, Ю. Е. Шелудяк*

1708

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические свойства природных цеолитов  
жисмондин-гарронитовой группы

*Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова, И. А. Киселева, И. А. Белицкий*

1715

Энтальпии растворения бензолсульфотрида в бинарных смесях  
вода – изопропиловый спирт, вода – *трет*-бутиловый спирт,  
вода – ацетонитрил

*А. В. Михайлов, В. П. Королев, С. Н. Иванов*

1718

Методы описания концентрационных зависимостей коэффициентов  
активности компонентов растворов, адсорбированных в микропорах

*А. М. Толмачев, М. И. Годовикова, Е. Н. Егоров*

1721

Экспериментальное определение плотности расплавленных  
свинца и висмута при температурах до 800 К

*Б. Б. Алчагиров, А. Г. Мозговой, О. И. Куршев*

1725

## ХРОНИКА

Яков Иванович Герасимов (К 100-летию со дня рождения)

1727

Сдано в набор 24.03.2003 г.

Подписано к печати 22.07.2003 г.

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

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отг. 8.8 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 363 экз.

Зак. 7562

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации  
Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

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

# Contents

---

---

## Vol. 77, No. 9, 2003

Simultaneous English language translation of the journal is available from MAIK "Nauka/Interperiodica" (Russia). *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

---

---

### CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Thermodynamic Parameters of Solutions of Zinc Subgroup Alkylmetal Derivatives  
*A. K. Baev* 1543
- Mg<sup>2+</sup> Ion Effects on the Thermodynamic Characteristics of Complex Formation between Rare-Earth Metals and *n*-Butyric Acid in Aqueous Solutions according to Calorimetric Titration Data  
*M. M. Arutyunyan, I. V. Sukhno, V. Yu. Buz'ko, and V. T. Panyushkin* 1547
- The Solubility and Composition of Solid Phases in the Neodymium *tris*-Pivaloyltrifluoroacetate–Dibenzoylmethane–Ethanol System  
*N. N. Kostyuk, T. A. Dik, A. G. Trebnikov, and N. V. Radik* 1551
- Thermodynamic Calculations of Phase Equilibria in the Barium–Copper–Neodymium System  
*V. A. Lysenko* 1556
- Standard Enthalpies of Formation of Solid Complexes of Chromium Nitrate with Histidine  
*Y. Xuwu, C. Sanping, G. Shengli, and S. Qizhen* 1561
- 

### CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- A Model of Thermokinetic Oscillations on the Surface of a Catalyst  
*V. I. Bykov and S. B. Tsybenova* 1566
- The Kinetics of Copper Solution in Aqueous Solutions of Oligomeric Molecules Comprising Vinyl Acetate, 2-*tert*-Butylperoxy-2-methyl-5-hexene-3-ine, Maleic Anhydride, and N-Vinylpyrrolidone Monomers  
*V. N. Kislenko and R. M. Verlinskaya* 1570
- The Kinetics of Dehydration of Some Selenites under Nonisothermal Conditions  
*L. T. Vlaev, S. D. Genieva, and G. G. Gospodinov* 1574
- The Influence of Buffer Stages on the Critical Effects in Catalytic Reactions  
*V. I. Bykov and A. N. Ivanova* 1580
- The Adsorption and Catalytic Properties of Copper-Containing Zeolites Cu/ZSM-5 and Cu/ERI in the Oxidation of Carbon Monoxide  
*V. K. Yatsimirskii, L. P. Oleksenko, G. M. Tel'biz, A. V. Shvets, and I. V. Kuz'mich* 1584
- The Structure and Energy Characteristics of the Adducts Formed in the Cp<sub>2</sub>TiMeCl/(AlMeCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) Catalytic System  
*E. A. Fushman, L. Yu. Ustynyuk, A. D. Margolin, and S. S. Lalayan* 1588
- 

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Spectroscopic and Thermogravimetric Studies of Solvation of Carboxy-substituted Zinc(II) Phthalocyanines with Ethanol  
*O. V. Petrova, N. Sh. Lebedev, A. I. V'yugin, V. E. Maizlish, and G. P. Shaposhnikov* 1594
- 

### STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- Solvates in the Formamide–Water System according to Proton Magnetic Relaxation Data  
*I. V. Sukhno, V. T. Panyushkin, V. Yu. Buz'ko, T. E. Dzhihev, and I. A. Kovaleva* 1599
- The Specialties of Carbon Monoxide Interactions with Polymetallic Nanosystems Containing Rhodium, Palladium, and Group Ib Metals  
*E. I. Kochetkova and N. P. Sokolova* 1605

The Influence of Nonstoichiometry on Changes in the Electronic Structure of Lithium Cobaltite Caused by Chemical Deintercalation of $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.1$ )	1609
<i>V. V. Kaichev, N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, V. I. Bukhtiyarov, and D. G. Kellerman</i>	
A Model of Oscillatory Quantum Electron Tunneling in High- $T_c$ Superconductors	1616
<i>D. V. Korol'kov, Yu. P. Kostikov, and G. A. Skorobogatov</i>	
The Interaction of Water with Simple Molecules in the Field of Zeolite Crystal Lattice Defects	1620
<i>Ya. V. Tikhii, A. A. Kubasov, and N. F. Stepanov</i>	

---

#### PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Structural Changes in Soot Particles during Water Sorption	1625
<i>B. V. Kuznetsov, T. A. Rachmanova, N. A. Zubareva, O. B. Popovicheva, and N. K. Shoniya</i>	
Hydrophobicity of Coordination Complexes of Unsaturated Lipids with Silver Ions	1633
<i>V. P. Pchelkin</i>	
Identification of the Aggregate State of Argon Adsorbed on NaA Zeolite in the Supercritical Region	1640
<i>G. I. Berezin, A. A. Pribylov, and K. O. Murdmaa</i>	
Reductive Sorption of Tetrachloroaurate Ions at Active Carbons	1644
<i>Yu. A. Tarasenko, V. F. Lapko, S. A. Kopyl, V. S. Kuts' and I. P. Gerasimiyuk</i>	
Adsorption Properties and Wettability of Lyophobic Organosilicon Monolayers on Silica	1650
<i>T. M. Roshchina, N. K. Shoniya, N. A. Zubareva, and A. Yu. Fadeev</i>	
Sorption of <i>d</i> -Element Ions by Nickel(II) Ferrocyanide Immobilized in Gelatin	1660
<i>O. V. Mikhailov and T. B. Tatarintseva</i>	
Chemical Composition and the Acid-Basic Properties of the InSb–ZnSe Surface	1663
<i>I. A. Kirovskaya and O. P. Azarova</i>	
Adsorption Properties of Poly(Copper Organosiloxane) Immobilized on Silica	1668
<i>E. V. Vlasenko, M. M. Levitskii, S. N. Lanin, I. G. Tarkhanova, and V. V. Smirnov</i>	

---

#### PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Thermodynamic Concept of Ideal-Cascade Extractors	1672
<i>V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov</i>	
Calculation of the Standard Thermodynamic Functions of Sorption in Gas–Liquid Chromatography	1677
<i>L. A. Onuchak, S. Yu. Kudryashov, and V. A. Davankov</i>	

---

#### COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Mechanism of the Interaction of Quercetin with Silver Ions in Reversed Micelles	1683
<i>E. M. Egorova and A. A. Revina</i>	

---

#### PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Electron–Nucleus Magnetic Interactions and Chemical Reactivity in Weak Magnetic Fields	1693
<i>V. L. Berdinskii, L. L. Yasina, and A. L. Buchachenko</i>	

---

#### BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Kinetics of the Inactivation of Glucoso-6-Phosphate-Dehydrogenase in Solutions by Low-Frequency Ultrasound	1700
<i>Zh. V. Rachinskaya, E. I. Karaseva, and D. I. Metelitsa</i>	

---

#### OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

On Values of Critical Indices of Liquid–Gas Systems	1708
<i>V. A. Rabinovich and Yu. E. Sheludyak</i>	

---

#### SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Properties of Natural Zeolites of the Gismondine–Harronite Group	1715
<i>L. P. Ogorodova, L. V. Mel'chakova, I. A. Kiseleva, and I. A. Belitskii</i>	

Enthalpies of Solution of Benzenesulfonyl Fluoride in Binary Mixtures of Water with Isopropanol, <i>tert</i> -Butanol, and Acetonitrile <i>A. V. Mikhailov, V. P. Korolev, and S. N. Ivanov</i>	1718
Methods of Description of Concentration Dependences of Activity Coefficients for Components of Solutions Adsorbed in Micropores <i>A. M. Tolmachev, M. I. Godovikova, and E. N. Egorov</i>	1721
Experimental Determination of Density of Melted Lead and Bismuth at Temperatures up to 800 K <i>B. B. Alchagirov, A. G. Mozgovoi, and O. I. Kurshev</i>	1725
<hr/>	
<b>CHRONICLE</b>	
<b>Yakov Ivanovich Gerasimov (On His Centenary)</b>	1727
<hr/> <hr/>	



## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.655

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРОВ АЛКИЛОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА

© 2003 г. А. К. Баев

Российская академия наук,  
Институт химии растворов, Иваново  
Поступила в редакцию 29.05.2001 г.

Измерены  $p$ – $T$ – $x$ -зависимости и определены термодинамические характеристики процесса испарения растворов систем  $Zn(CH_3)_2$ – $Cd(CH_3)_2$ ,  $Zn(CH_3)_2$ – $Hg(CH_3)_2$ . На основании термодинамического анализа структурных изменений в растворах сделан вывод об образовании сольватов, в которых энергия специфических межмолекулярных взаимодействий зависит от природы сольватирующей молекулы алкила элемента подгруппы цинка.

Исследование термодинамических свойств растворов алкильных соединений дает важную информацию о межчастичных взаимодействиях в зависимости от природы компонентов и позволяет определить энергию специфических взаимодействий. Изучение растворов изоструктурных алкилов элементов подгруппы цинка является важным с теоретической точки зрения и необходимо для получения соединений особой чистоты, установления условий синтеза полупроводниковых материалов, их легирования с использованием метода газофазовой эпитаксии.

Настоящая работа продолжает исследования в этом направлении; ее цель – определение термодинамических характеристик процесса испарения растворов метильных соединений элементов подгруппы цинка, энергий специфических взаимодействий и изучение процесса сольватации в растворах. Известно, что молекулы метильных соединений цинка, кадмия и ртути имеют линейную структуру [1, 2]. Их энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) испарения равны:

Соединение	$Zn(CH_3)_2$	$Cd(CH_3)_2$	$Hg(CH_3)_2$
$\Delta_{исп}H^\circ$	$30.37 \pm 0.15$	$37.11 \pm 0.08$	$35.67 \pm 0.10$
$\Delta_{исп}S^\circ$	$95.7 \pm 0.6$	$98.4 \pm 0.4$	$97.25 \pm 0.4$

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Равновесные давления пара измеряли статическим методом с мембранным нуль-манометром. Отбор исходных веществ, приготовление растворов и заполнение мембранных камер проводили в цельнопаянной стеклянной системе, предварительно прогретой под вакуумом для удаления адсорбированной влаги с применением цеолитового насоса при  $10^{-3}$  мм рт. ст. Исходные соединения по данным хроматографического анализа содержа-

ли не менее 99.9 мол. % основного вещества. Давление пара измеряли при фиксированных температурах в процессе нагревания и охлаждения манометром МЧР-3 с точностью  $\pm 0.1$  мм рт. ст. Температуру в жидкостном термостате поддерживали с точностью  $\pm 0.05$  К, определяемой необходимостью смены термостатирующей жидкости для расширения интервала измеряемого давления пара. Растворы готовили в количествах, частичное испарение которых не приводило к изменению состава и искажению фиксируемых равновесных давлений пара. Результаты измерения температурных зависимостей давления пара над исследуемыми системами, обработанные с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95, описываются с хорошей точностью полулогарифмической зависимостью.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

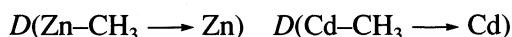
Были измерены давления пара над растворами различных составов систем  $Zn(CH_3)_2$ – $Cd(CH_3)_2$  и  $Zn(CH_3)_2$ – $Hg(CH_3)_2$  в широком интервале температур. Обработка полученных данных с помощью различных уравнений показала, что они описываются уравнением  $\lg p = -A/T + B$ . Серии зависимостей  $\lg p = f(T)$  для исследуемых систем указывают на отсутствие в системе других процессов, кроме испарения. Коэффициенты  $A$  и  $B$  и рассчитанные по ним значения энтальпий и энтропий испарения растворов приведены в таблице. Вычисленные по этим данным изотермы давления пара имеют незначительное положительное отклонение от закона Рауля, что объясняется более слабыми межмолекулярными взаимодействиями в растворах по сравнению с реализующимися в исходных жидких компонентах [3–5]. Идентичность электронной конфигурации атомов элементов подгруппы цинка и структур молекул  $MR_2$

Коэффициенты уравнений  $\lg p = B - A/T$ , энтальпии и энтропии испарения растворов систем  $Zn(CH_3)_2$ – $Cd(CH_3)_2$ ,  $Zn(CH_3)_2$ – $Hg(CH_3)_2$  ( $x_2$  – мол. доли второго компонента)

$x_2$	$A$	$B$	$\Delta H^\circ(T)$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ(T)$ , Дж/(моль К)
$Cd(CH_3)_2$				
0.0000	$1586.0 \pm 8.00$	$7.88 \pm 0.03$	$30.37 \pm 0.15$	$95.72 \pm 0.57$
0.0469	$1554.0 \pm 3.00$	$7.78 \pm 0.01$	$29.75 \pm 0.06$	$93.81 \pm 0.19$
0.2474	$1543.0 \pm 8.00$	$7.64 \pm 0.03$	$29.54 \pm 0.15$	$91.13 \pm 0.57$
0.4254	$1529.0 \pm 4.00$	$7.50 \pm 0.02$	$29.28 \pm 0.08$	$88.44 \pm 0.38$
0.5920	$1522.0 \pm 2.00$	$7.40 \pm 0.01$	$29.14 \pm 0.04$	$86.53 \pm 0.19$
0.6259	$1505.0 \pm 2.00$	$7.30 \pm 0.01$	$28.82 \pm 0.04$	$84.62 \pm 0.19$
0.8009	$1530.0 \pm 3.00$	$7.20 \pm 0.02$	$29.30 \pm 0.06$	$82.70 \pm 0.38$
0.9159	$1667.0 \pm 5.00$	$7.42 \pm 0.02$	$31.92 \pm 0.10$	$86.91 \pm 0.38$
1.0000	$1938.0 \pm 4.00$	$8.02 \pm 0.02$	$37.11 \pm 0.08$	$98.40 \pm 0.38$
$Hg(CH_3)_2$				
0.0000	$1586.0 \pm 8.00$	$7.88 \pm 0.03$	$30.37 \pm 0.15$	$95.72 \pm 0.57$
0.1732	$1505.0 \pm 4.00$	$7.59 \pm 0.01$	$28.82 \pm 0.08$	$90.17 \pm 0.19$
0.3327	$1504.0 \pm 1.00$	$7.51 \pm 0.02$	$28.80 \pm 0.02$	$88.64 \pm 0.38$
0.3507	$1503.0 \pm 12.00$	$7.48 \pm 0.04$	$28.78 \pm 0.23$	$88.06 \pm 0.77$
0.6158	$1546.0 \pm 5.00$	$7.49 \pm 0.02$	$29.60 \pm 0.10$	$88.25 \pm 0.38$
0.7907	$1617.0 \pm 11.0$	$7.55 \pm 0.03$	$30.96 \pm 0.21$	$89.40 \pm 0.57$
0.9163	$1741.0 \pm 8.00$	$7.79 \pm 0.03$	$33.34 \pm 0.15$	$94.00 \pm 0.57$
1.0000	$1863.0 \pm 5.00$	$7.96 \pm 0.02$	$35.67 \pm 0.10$	$97.25 \pm 0.38$

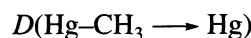
( $R = CH_3$ ) приводит к образованию одинаковых структур в жидких компонентах и их растворах, сходных со структурой комплекса  $ZnX_2 \cdot 2H_2O$ .

В структурах данного типа центральная молекула  $M(CH_3)_2$  участвует в четырех специфических межмолекулярных взаимодействиях. Поэтому, пренебрегая дисперсионными взаимодействиями в растворах, энергии специфических межмолекулярных взаимодействий ( $D$ ) можно получить из энтальпий испарения ( $\Delta H^\circ(T)/4$ ) [3–5]:



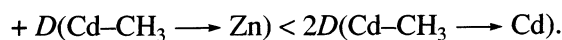
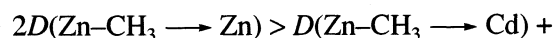
7.60

9.28



8.92 кДж/моль

Характер изменения энтальпий испарения от состава раствора (рис. 1) обусловлен менее стабильными специфическими взаимодействиями, реализующимися в структурах сольватов с сольватирующей молекулой  $Cd(CH_3)_2$  и  $Zn(CH_3)_2$  при  $x_2 = 20$  и 80 мол. % соответственно



Небольшое снижение энтальпий испарения растворов в области  $x_2 = 20$ –80 мол. %  $Cd(CH_3)_2$  дает основание полагать, что замена сольватирующей молекулы  $Cd(CH_3)_2$  в структуре сольвата на  $Zn(CH_3)_2$  в структуре второго сольвата слабо влияет на величину энергии взаимодействия в этих сольватах:

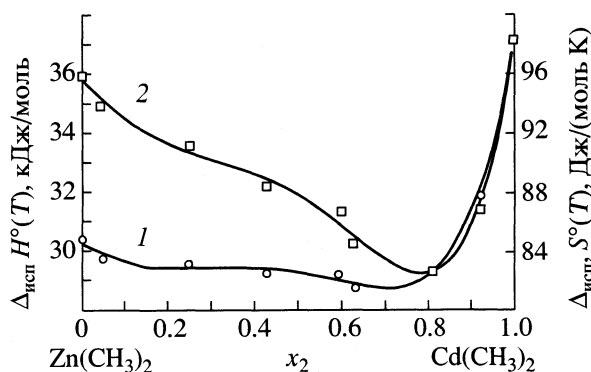
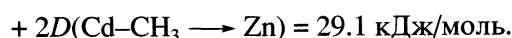
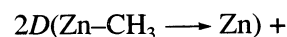
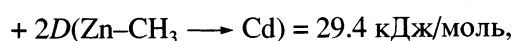
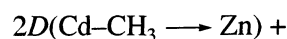


Рис. 1. Зависимости энтальпии (1) и энтропии (2) испарения растворов от состава системы диметилцинк–диметилкадмий.

Энергии специфических взаимодействий в сольватах можно оценить на основании данных по составу пара, энтальпии испарения растворов и энергии взаимодействий в исходных жидких компонентах. Состав пара рассчитан по закону Рауля и уравнению Вильсона. Полученные по независимым уравнениям данные мало различаются. Над раствором с 75–80 мол. %  $Zn(CH_3)_2$  (сольват 1) в парах присутствует 96.7 и 96.3 мол. %  $Zn(CH_3)_2$  при 20 и 40°C. Проведя расчет с учетом состава пара, неизменности энергии специфических взаимодействий  $Zn-CH_3 \rightarrow Zn$ ,  $Cd-CH_3 \rightarrow Cd$  в растворе и в исходных жидких компонентах, мы получили значения энергий  $D(Zn-CH_3 \rightarrow Cd)$  и  $D(Cd-CH_3 \rightarrow Zn)$ , занимающие следующие места в ряду:

$$D(Cd-CH_3 \rightarrow Zn) \approx D(Zn-CH_3 \rightarrow Cd) < 7.30 \quad 7.35 < D(Zn-CH_3 \rightarrow Zn) < D(Cd-CH_3 \rightarrow Cd) 7.60 \quad 9.28 \text{ кДж/моль.}$$

Результаты расчетов указывают на то, что резкое увеличение энтальпии испарения раствора с содержанием  $Cd(CH_3)_2$  выше 80 мол. % обусловлено появлением в растворах структуры с более прочными специфическими взаимодействиями  $Cd-CH_3 \rightarrow Cd$ .

В системе  $Zn(CH_3)_2-Hg(CH_3)_2$  растворение диметилртути сопровождается снижением энтальпии испарения до составов со структурой сольвата 1 (рис. 2). Важным результатом этих исследований является установление минимума на зависимости энтальпии испарения от состава до 40–45 мол. %  $Hg(CH_3)_2$ . Повышение энтальпии испарения при составах выше 50 мол. %  $Hg(CH_3)_2$  можно объяснить заменой в сольвате координирующего центра на молекулу диметилртути. Это дает основание полагать, что энтальпия испарения (разрушения сольвата) существенно зависит от координирующей молекулы. Пониженные значения  $\Delta_{исп}H^\circ(T)$  сольватов 1 и 2 (28.7 и 31.2 кДж/моль) по сравнению с аддитивной величиной, т.е. условием идеальности (30.65 и 34.8 кДж/моль) и наличии минимума на зависимости  $\Delta_{исп}H^\circ(T) = f(x)$  при 28 мол. %  $Hg(CH_3)_2$  являются следствием выполнения неравенства для энергий специфических взаимодействий, реализующихся в соответствующих растворах данной системы:

$$2D(Hg-CH_3 \rightarrow Zn) + 2D(Zn-CH_3 \rightarrow Hg) < 28.7 < 2D(Zn-CH_3 \rightarrow Hg) + 2D(Hg-CH_3 \rightarrow Zn) \approx 31.1 \approx 4D(Zn-CH_3 \rightarrow Zn) < 4D(Hg-CH_3 \rightarrow Hg). 30.37 \quad 35.67 \text{ кДж/моль}$$

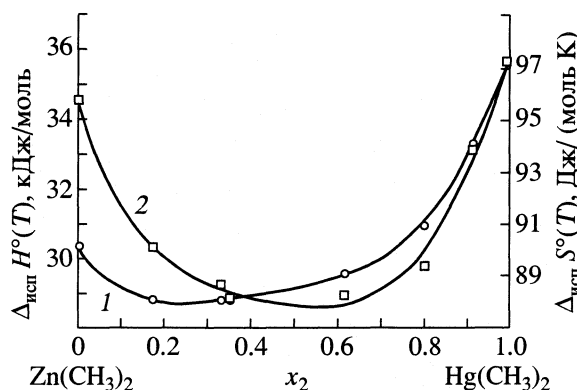


Рис. 2. Зависимости энтальпии (1) и энтропии (2) испарения растворов от состава системы диметилцинк-диметилртуть.

Из этого неравенства следует, что сольваты в системе  $Zn(CH_3)_2-Hg(CH_3)_2$  с равным числом специфических взаимодействий  $Hg-CH_3 \rightarrow Zn$  и  $Zn-CH_3 \rightarrow Hg$  различаются по энергиям в зависимости от выполнения молекулой роли сольватирующего агента или координирующей молекулы:

$$\begin{aligned} &\text{сольват 1} \\ &D(Hg-CH_3 \rightarrow Zn) + D(Zn-CH_3 \rightarrow Hg) < 14.4 \\ &\text{сольват 2} \\ &< D(Zn-CH_3 \rightarrow Hg) + D(Hg-CH_3 \rightarrow Zn) \leq 15.28 \\ &\leq 2D(Zn-CH_3 \rightarrow Zn) < 2D(Hg-CH_3 \rightarrow Hg). 15.20 \quad 17.84 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Есть принципиальное отличие зависимости  $\Delta_{исп}H^\circ(T) = f(x)$  и следующей из нее информации в отношении системы  $Cd(CH_3)_2-Hg(CH_3)_2$  [6] (рис. 3). Здесь минимум приходится на раствор со структурой сольвата 2. Отклонение от аддитивного значения энтальпии испарения растворов, отвечающих составу сольвата 1 (34.75) и сольвата 2 (32.75 кДж/моль), составляет 2.95 и 3.75 кДж/моль. Рассчитанный состав пара по уравнению Вильсона для раствора с 20 и 60 мол. %  $Hg(CH_3)_2$  соответствует содержанию 45 и 85 мол. % более легколетучей диметилртути. Тем не менее, энтальпия испарения раствора с составом сольвата 2 и сольватирующей молекулой диметилкадмия остается ниже энтальпии испарения диметилртути, а поэтому должно быть справедливым неравенство:

$$2D(Cd-CH_3 \rightarrow Hg) + 2D(Hg-CH_3 \rightarrow Cd) < 4D(Hg-CH_3 \rightarrow Hg).$$

Это означает, что неподеленная  $2s^2$ -электронная пара атома углерода [7] метильной группы  $Cd(CH_3)_2$  обладает более слабыми донорными свойствами по сравнению с той же группой диметилртути при

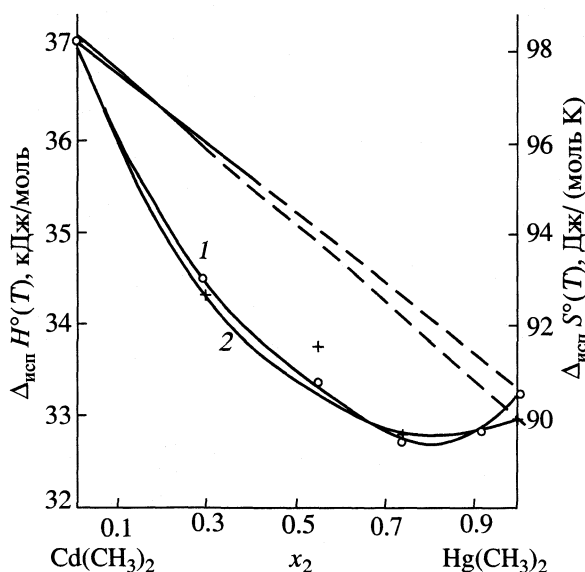


Рис. 3. Зависимости энтальпии (1) и энтропии (2) испарения растворов от состава системы диметилкадмий-диметилртуть.

более слабых акцепторных свойствах атома ртути. Последнее согласуется с пониженной величиной  $D(\text{Hg}-\text{CH}_3)$ , и поэтому  $D(\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg}) < D(\text{Hg}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg})$ .

При реализации тех же межмолекулярных взаимодействий в сольвате 1 с сольватирующей молекулой диметилртути суммарная энергия специфических межмолекулярных взаимодействий превышает  $4D(\text{Hg}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg})$  и, следовательно;  $D(\text{Hg}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cd})$  выше  $D(\text{Hg}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg})$  и  $D(\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg})$ , т.е. выполняется неравенство:

$$D(\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg}) < D(\text{Hg}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg}) < D(\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg}) < D(\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cd}).$$

Учитывая изменение состава пара и энтальпии испарения раствора с составом сольвата, мы оценили величины энергии специфических взаимодействий:  $D(\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg}) = 9.00$  и  $D(\text{Hg}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cd}) = 7.40$  кДж/моль.

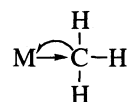
Эти данные хорошо согласуются с неравенством:

$$\begin{aligned} D(\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cd}) &> D(\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg}) > \\ 9.28 & \qquad \qquad \qquad 9.00 \\ > D(\text{Hg}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Hg}) &\gg D(\text{Hg}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cd}). \\ 8.92 & \qquad \qquad \qquad 7.40 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

В системе  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2-\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  энтальпия испарения раствора со структурой сольвата 2 ниже энтальпии испарения диметилцинка и энтальпии испарения сольвата со структурой 1, что указывает на выполнение неравенства:

$$\begin{aligned} D(\text{Zn}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cd}) &< D(\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Zn}) < \\ < D(\text{Zn}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Zn}) &< D(\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cd}). \end{aligned}$$

Это обусловлено тем, что имеет место значительное различие в дативной связи в  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  и в донорных свойствах атомов углерода метильных групп, соединенных с М (М = Zn, Cd и Hg):



Различие в энергиях диссоциации связей  $\text{Zn}-\text{CH}_3$  (186.4),  $\text{Cd}-\text{CH}_3$  (148.5) и  $\text{Hg}-\text{CH}_3$  (130.0 кДж/моль) [8] соответствует не только величине смещения электронной плотности от атома металла к атому углерода метильной группы, но также акцепторной способности атомов металлов. Последние принимают участие в образовании дативной связи, снижающей отрицательный заряд существенно неподеленной  $2s^2$ -электронной пары атома углерода метильных групп [4–6]. Изменения энтропии испарения (рис. 1–3) отражают структурные изменения растворов рассматриваемых систем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вилков Л.В., Матрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. 224 с.
2. Баев А.К. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 12. С. 2020.
3. Баев А.К., Подковыров А.И. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 3. С. 361.
4. Баев А.К. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 7. С. 1214.
5. Баев А.К. // Там же. 1997. Т. 42. № 4. С. 662.
6. Баев А.К. // Там же. 1998. Т. 43. № 8. С. 1325.
7. Шусторович Е.М. Химическая связь в координационных соединениях. М.: Знание, 1975. 106 с.
8. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 1996. 298 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.54:54–386:547.294+546.666

ВЛИЯНИЕ ИОНА  $Mg^{2+}$  НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С *n*-МАСЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ  
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

© 2003 г. М. М. Арутюнян, И. В. Сухно, В. Ю. Бузько, В. Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail : [margo@chem.kubsu.ru](mailto:margo@chem.kubsu.ru)

Поступила в редакцию 16.07.2002 г.

Методом калориметрического титрования определены термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов ( $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) и иона  $Mg^{2+}$  с *n*-масляной кислотой при их совместном и раздельном присутствии в водных растворах при 298 К, рН 5 и ионной силе 1 моль/л КСl. Показано, что присутствие ионов  $Mg^{2+}$  вызывает уменьшение констант устойчивости бутиратных комплексов редкоземельных элементов. Установлено, что образование комплексных соединений составов 1 : 1 и 1 : 3 определяется энтропийным фактором, а составов 1 : 2 – энтальпийным.

Сложный характер межчастичных взаимодействий в системах с совместным присутствием *n*-масляной кислоты (HBut), ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и магния обуславливает интерес к их физико-химическому изучению. Для понимания природы процессов, происходящих в системах с конкурентным комплексообразованием, важно знать термодинамические характеристики подобных систем [1–2].

Систематических исследований комплексообразования РЗЭ с *n*-масляной кислотой мы не выявили. Представленные данные немногочисленны и противоречивы. В работах [3–6] получены константы устойчивости комплексных соединений только составов 1 : 1 при разных условиях проведения эксперимента, что делает невозможным их сравнение. Энтальпийные и энтропийные характеристики комплексообразования ионов РЗЭ с *n*-масляной кислотой в литературе отсутствуют. Комплексообразование ионов РЗЭ и  $Mg^{2+}$  с *n*-масляной кислотой при их совместном присутствии термодинамически не изучено.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе хлориды РЗЭ и магния  $CeCl_3$ ,  $NdCl_3$ ,  $MgCl_2$  марки “х.ч.” дважды перекристаллизовывали. Растворы ионов металлов стандартизировали трилонометрически. Раствор гидроксида калия КОН, применяемый для приготовления титранта с заданным рН, контролировали на отсутствие карбонатов методом рН-метрического титрования. Концентрацию *n*-масляной кислоты, очищенной двукратной перегонкой, опреде-

ляли кислотно-основным титрованием с крезоловым красным. Значения рН растворов измеряли до и после каждого калориметрического опыта на иономере ЭВ–74 при 298 К с использованием комбинированного электрода “Вольта-рН–3002” (Санкт-Петербург, СпбГУ, ПО “Потенциал”) – комбинированный хлорсеребряный (3М КСl) и стеклянный электрод – с точностью измерения  $\pm 0.01$  ед. рН. В качестве фонового электролита использовали хлорид калия КСl (“х.ч.”), поскольку склонность к комплексообразованию РЗЭ с хлорид-ионами относительно других анионов наименьшая за исключением перхлорат-аниона [7].

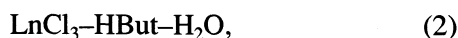
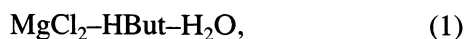
Калориметрические опыты проводили в изопериметрическом калориметре с непрерывным вводом титранта, автоматической записью кривой температура–время, термисторным датчиком температуры и рабочим объемом ячейки 25 мл. Характеристики калориметра и его калибровки приведены в [8]. Эксперимент выполняли при 298 К, ионной силе 1 моль/л КСl и рН 5.00. В сериях из 5–6 опытов определяли теплоту взаимодействия *n*-масляной кислоты с каждым из катионов металлов. В качестве титранта использовали растворы *n*-масляной кислоты (0.1 моль/кг  $H_2O$ ) с заданными значениями ионной силы и рН. Титрантом служили растворы хлоридов металлов [ $CeCl_3$ ] = 1.77 моль/л, [ $NdCl_3$ ] = 1.74 моль/л, [ $MgCl_2$ ] = 1.99 моль/л, которые подавали в калориметр из термостатированной емкости с помощью микронасоса с точностью не менее 0.1%.

При определении теплот взаимодействия *n*-масляной кислоты для систем с совместным присутствием ионов РЗЭ и  $Mg^{2+}$  в качестве титранда использовали растворы *n*-масляной кислоты (0.1 моль/кг  $H_2O$ ), содержащие катионы магния  $[HBut] : [Mg^{2+}] = 10 : 1$ . Титрантом служили растворы хлоридов РЗЭ ( $LnCl_3$ ). При тех же значениях рН и ионной силы раствора определяли теплоты разведения ( $Q_{dil}$ ) растворов титрантов в растворе фонового электролита.

Обработку полученных термограмм калориметрического титрования проводили методом отрезков в соответствии с рекомендациями [9]. Теплоты взаимодействия реагентов реакционной системы ( $Q_{mix}$ ) определяли для отдельных (*j*) участков главного периода термограммы, соответствующих определенным количествам добавленного титранта.

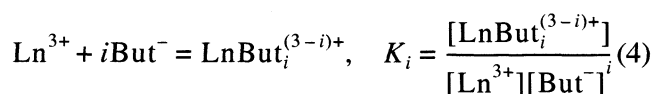
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучено комплексообразование в следующих системах:



В рамках метода калориметрического титрования исследование системы (1) не зафиксировало комплексообразования ионов  $Mg^{2+}$  с *n*-масляной кислотой, что свидетельствует о низких значениях констант и энтальпий комплексообразования, сопоставимых с погрешностью измерений.

На основе спектрофотометрических исследований [8] равновесия (2) установлена трехступенчатая схема комплексообразования ионов РЗЭ с *n*-масляной кислотой. Поэтому при математическом описании процессов комплексообразования для равновесий (2), (3) ограничились рассмотрением следующих реакций:



где  $i = 1-3$ . Понижение рН раствора в реакционном сосуде в ходе калориметрических опытов для равновесий (2), (3) на 0.50–0.70 ед. рН подтверждает протекание наряду с реакциями (4) реакции (5).

Суммарная теплота реакций (4) на каждом (*j*) участке термограммы ( $Q_{sum}$ ) определялась следующим образом:

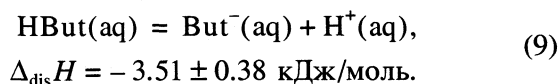
$$Q_{sum(j)} = Q_{mix(j)} - Q_{dil(j)} - Q_{dis(j)} = \sum Q_i, \quad (6)$$

$$Q_{dis(j)} = \Delta_{dis}H([H^+]_{нач} - [H^+]_j)V, \quad (7)$$

$$Q_i = \Delta_r H_i [LnBut_i^{(3-i)+}]V, \quad (8)$$

где  $Q_i$  и  $\Delta_r H_i$  – теплоты и энтальпии образования комплексов составов 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3;  $Q_{dis(j)}$  и  $\Delta_{dis}H$  – теплота и энтальпия диссоциации *n*-масляной кислоты;  $[H^+]_{нач}$  и  $[H^+]_j$  – концентрация ионов  $H^+$  до проведения опыта и после добавления *j*-й порции титранта; *V* – объем реакционной системы.

Энтальпия диссоциации *n*-масляной кислоты при ионной силе 1 моль/л KCl была определена дополнительной серией опытов и составила



Анализ результатов калориметрического титрования показал, что теплоты взаимодействия *n*-масляной кислоты для систем, содержащих совместно присутствующие ионы РЗЭ и магния, смещены в эндотермическую область относительно теплот взаимодействия для систем, содержащих только ионы РЗЭ.

Из полученных концентрационных зависимостей суммарных теплот комплексообразования (20–25 точек) с использованием принципа максимального статистического правдоподобия [10] одновременно рассчитали величины  $\Delta H_i$  и  $K_i$ . Расчет проводили на основе уравнений (4), (8), условий материального баланса по лиганду и металлу и условия электронейтральности. При расчете также учитывали образование комплексных соединений ионов РЗЭ с хлорид-ионом составов 1 : 1 ( $LnCl_2^+$ ) и 1 : 2 ( $LnCl_2^+$ ) [7, 11] и иона магния с бутират-ионом  $MgBut^+$  [12]. На диаграммах распределения комплексных форм (рис. 1, 2) видно, что накопление таких комплексов существенно.

Величины  $\Delta G$  и  $\Delta S$  комплексообразования рассчитывали по известным уравнениям [13], используя значения констант устойчивости и энтальпий реакций (4). В таблице приведены усредненные по пяти-шести сериям опытов значения рассчитанных термодинамических параметров комплексообразования ионов РЗЭ ( $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) и иона  $Mg^{2+}$  с *n*-масляной кислотой при условии раздельного и совместного присутствия их в растворе. Данные таблицы свидетельствуют, что присутствие ионов  $Mg^{2+}$  при комплексообразовании ионов РЗЭ с *n*-масляной кислотой вызывает уменьшение констант устойчивости на всех трех ступенях координации. Сопоставление энтальпийных и энтропийных характеристик комплексообразования, рас-

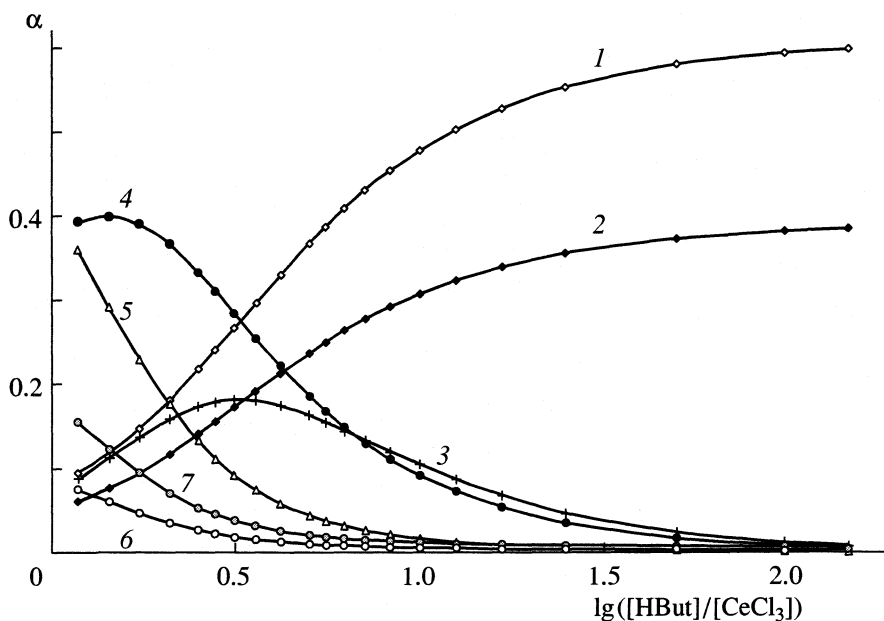


Рис. 1. Распределение комплексных форм в системе  $CeCl_3 - n-C_4H_9O_2 - KCl$ ; 1 –  $But^-$ , 2 –  $nBut$ , 3 –  $CeBut_3$ , 4 –  $CeBut_2^+$ , 5 –  $CeBut^{2+}$ , 6 –  $CeCl_2^+$ , 7 –  $CeCl^{2+}$ .

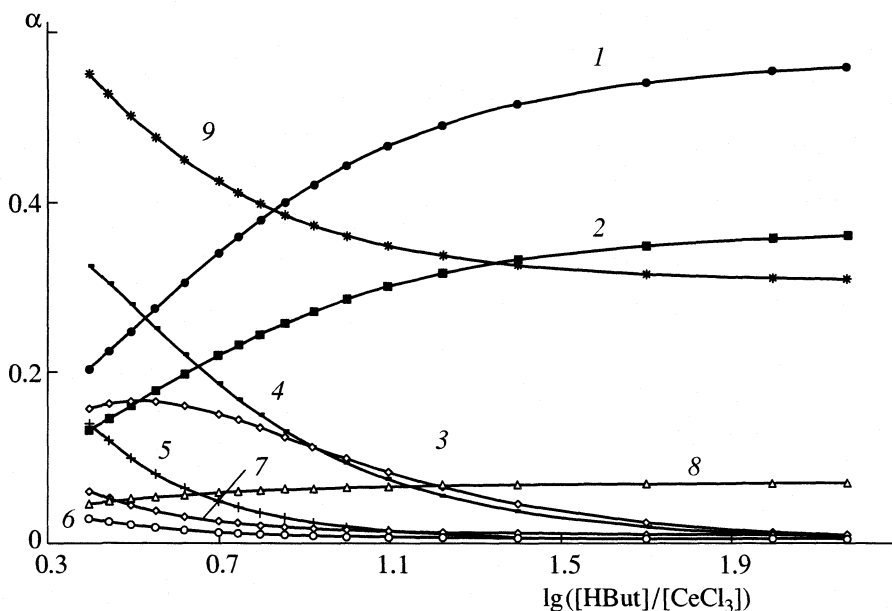


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе  $CeCl_3 - n-C_4H_9O_2 - MgCl_2 - KCl$ ; 1–7 – см. рис. 1, 8 –  $MgBut^+$ , 9 –  $Mg^{2+}$ .

считанных для систем, содержащих только ионы РЗЭ, и систем с совместным присутствием катиона РЗЭ и иона  $Mg^{2+}$ , показало, что образование комплексов составов 1 : 1 и 1 : 3 определяется энтропийным фактором ( $\Delta S > 0$ ,  $\Delta H > 0$ ), а образование комплексов состава 1 : 2 – энтальпийным ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ).

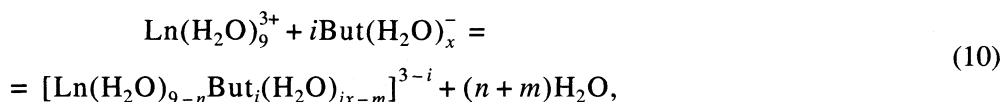
На наш взгляд, уменьшение констант комплексообразования ионов РЗЭ с  $n$ -масляной кислотой в присутствии ионов  $Mg^{2+}$  может быть вызвано уменьшением энтропийной составляющей и увеличением эндотермичности процессов десольватации аква-ионов РЗЭ и лигандов, а также координацией лигандов в координационной сфере

Термодинамические характеристики комплексообразования для систем (2), (3), рассчитанные по данным калориметрического титрования (рН 5.00,  $\mu = 1$  моль/л КСl, 298 К)

Система	lg K <sub>1</sub>	lg K <sub>2</sub>	lg K <sub>3</sub>	$\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$\Delta H_3$	$-\Delta G_1$	$-\Delta G_2$	$-\Delta G_3$	$\Delta S_1$	$\Delta S_2$	$\Delta S_3$
				кДж/моль			кДж/моль			Дж/(моль К)		
Ce <sup>3+</sup> + HBut	2.77 ± 0.25	1.76 ± 0.17	1.25 ± 0.12	9.19 ± 0.15	6.88 ± 0.18	15.10 ± 0.21	15.77 ± 1.42	10.02 ± 0.97	7.11 ± 0.68	89.69 ± 1.43	10.52 ± 0.97	74.50 ± 0.71
Ce <sup>3+</sup> + Mg <sup>2+</sup> + HBut	2.06 ± 0.18	1.36 ± 0.15	1.10 ± 0.11	15.05 ± 0.20	13.00 ± 0.16	13.45 ± 0.17	11.72 ± 1.02	7.74 ± 0.85	6.26 ± 0.63	89.79 ± 1.04	-17.64 ± 0.87	66.10 ± 0.65
Nd <sup>3+</sup> + HBut	2.92 ± 0.27	1.92 ± 0.21	1.19 ± 0.15	12.65 ± 0.18	11.80 ± 0.15	20.45 ± 0.28	16.62 ± 1.54	10.93 ± 1.20	6.77 ± 0.85	98.16 ± 1.06	-2.92 ± 1.20	91.30 ± 0.90
Nd <sup>3+</sup> + Mg <sup>2+</sup> + HBut	2.14 ± 0.24	1.73 ± 0.19	0.42 ± 0.12	11.14 ± 0.14	8.20 ± 0.10	25.04 ± 0.30	12.18 ± 1.37	9.85 ± 1.08	2.39 ± 0.68	78.21 ± 1.37	5.52 ± 1.09	91.99 ± 0.75

иона РЗЭ [14–15], что обусловлено большей упорядоченностью структуры растворителя (жидкой

воды). Из рассмотрения реакции комплексообразования в водном растворе в общем виде



(где  $n, m = 1-6$  [15],  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$  – аква-ионы Ce<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> [16],  $i = 1-3$ ) с константой

$$K = \frac{a([\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{9-n}\text{But}_i(\text{H}_2\text{O})_{ix-m}]^{3-i})a^{m+n}(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+})a^i(\text{But}(\text{H}_2\text{O})_x^-)}, \quad (11)$$

следует, что уменьшение активности воды, вызванное добавлением ионов Mg<sup>2+</sup>, также приводит к уменьшению константы комплексообразования.

Таким образом, зафиксировано изменение термодинамических характеристик ( $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ) комплексообразования ионов РЗЭ с *n*-масляной кислотой в присутствии ионов магния. Установлено уменьшение величины логарифма константы устойчивости ионов РЗЭ с *n*-масляной кислотой в системах с совместным присутствием ионов Mg<sup>2+</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
2. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. 285 с.
3. Карапетянц М.Х., Михайличенко А.И., Котенко Г.А., Склеская Э.В. // Термодинамика и строение растворов. Вып. 2. Иваново, 1974. С. 70.
4. Карапетянц М.Х., Михайличенко А.И., Гусева Н.Н., Котенко Г.А. // XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии М.: Наука, 1975. 128 с.
5. Sherry A.D., Yoshida C., Birnbaum E., Darnalt D.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 3. P. 3011.
6. Ващук А.В., Сухно И.В., Панюшкин В.Т. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 9. С. 719.
7. Haas J.R., Shock E.L., Sassani P.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 21. P. 4329.
8. Панюшкин В.Т., Стороженко Т.П., Зеленев В.И., Арутюнян М.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1142.
9. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. / И.С. Перельгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. М.: Наука, 1995. 380 с.
10. Щербакова Э.С., Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 12. С. 2134.
11. Миронов В.Е., Авраменко Н.И., Копырин А.А., и др. // Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 5. С. 636.
12. Сухно И.В. Комплексообразование редкоземельных элементов иттриевой подгруппы и ионов Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> с карбоновыми кислотами при их совместном присутствии в водных растворах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: КубГУ, 1998. 24 с.
13. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1974. 341 с.
14. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
15. Choppin G.R. // J. Alloys Compd. 1997. № 249. P. 1.
16. Choppin G.R. // Ibid. 1997. № 249. P. 9.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8.657+546.04.657+543.5.657

РАСТВОРИМОСТЬ И СОСТАВ ТВЕРДЫХ ФАЗ  
В СИСТЕМЕ *трис*-ПИВАЛОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТ  
НЕОДИМА–ДИБЕНЗОИЛМЕТАН–ЭТАНОЛ

© 2003 г. Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, А. Г. Требников, Н. В. Радик

Научно-исследовательское учреждение “Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко”  
Белорусского государственного университета, Минск

E-mail: TREBNIKOV@BSU.BY

Поступила в редакцию 08.10.2002 г.

Исследована растворимость и состав твердых фаз в системе *трис*-пивалоилтрифторацетонат неодима ( $\text{NdA}_3$ )–дибензоилметан (Б)–этанол при 25°C. Исходный хелатокомплекс и выделенные фазы идентифицированы методами химического, ИК-, масс-спектрометрических, термического и рентгенофазового анализов. Установлено, что в данной системе существуют две области растворимости, соответствующие  $\text{NdA}_3$  и Б, на основании чего сделан вывод об отсутствии комплексообразования между ними.

Одна из основных задач физико-химического анализа – определение соотношения между составом и свойствами равновесных систем, результатом чего является графическое отображение диаграмм состояния состав–свойство [1]. В настоящее время данный метод исследования используется при решении многих теоретических и практических вопросов применительно к любым классам веществ. В настоящей работе посредством физико-химического анализа изучена возможность аддуктообразования *трис*-пивалоилтрифторацетоната неодима ( $\text{NdA}_3$ ) с дибензоилметаном (Б).

Важнейшим свойством  $\beta$ -дикетонатов редкоземельных элементов (РЗЭ) является способность возгоняться без разложения при умеренной температуре [2, 3]. Благодаря данному свойству они находят широкое применение при выделении ряда металлов путем отгонки, газофазном разделении изотопов металлов, получении высокочистых металлов, металлосодержащих пленок, катализаторов, в газохроматографическом и масс-спектрометрическом анализах, в аналитической химии и т.д. [2–5].

Первые попытки разделения смеси  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ газохроматографически были проведены во второй половине 60-х годов японскими учеными [6]. Однако результаты данного эксперимента воспроизвести сложно, так как *трис*- $\beta$ -дикетонаты РЗЭ представляют собой координационно ненасыщенные соединения, которые обычно, если стерические затруднения невелики, претерпевают полимеризацию вследствие образования донорно-акцепторных связей между атомами кислорода лигандов и РЗЭ соседних молекул, что при-

водит к потере способности данных соединений возгоняться. Это выражается в слабой воспроизводимости результатов газового хроматографирования [2–4].

Хорошая воспроизводимость газохроматографических данных возможна при введении в состав  $\beta$ -дикетона объемных заместителей у (или вместо)  $\alpha$ -углеродных атомов, что подавляет процессы полимеризации в комплексе, а замена алкильных групп  $\beta$ -дикетона на фторалкильные увеличивает способность хелатов возгоняться [3]. В этом отношении представляют интерес  $\beta$ -дикетоны, содержащие одновременно фторированные и разветвленные заместители. Среди них – пивалоилтрифторацетон (1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{F}_3$ ), содержащий одну трифторметильную и одну *трет*-бутильную группы. В то же время, согласно литературным данным, подавлению процессов полимеризации способствует введение в состав хелатокомплексов нейтральных лигандов, способных координационно насытить атом металла [5, 7]. Это привело к улучшению показателей газохроматографических пиков и позволило построить количественную калибровку для аддуктированного соединения *трис*-пивалоилтрифторацетоната эрбия с трибутилфосфатом [7].

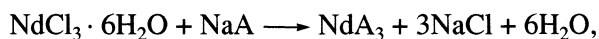
Нами получены 14 количественных калибровок практически для всех хелатокомплексов лантаноидов с пивалоилтрифторацетоном. В качестве нейтральных лигандов мы использовали ацетилацетон и дибензоилметан. Однако проведенные синтезы привели к получению *трис*-пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ с нецелочисленным значением содержания нейтральных лигандов от 0.8 до 0.1. Исходя из общих соображений, можно предположить, что для  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ аддуктообра-

зование в растворе затруднено вследствие склонности к образованию гидратов и спиртосольватов. Однако известен целый ряд данных о возможности выделения аддуктированных нейтральными лигандами *трис*- $\beta$ -дикетонатов РЗЭ из спиртовой среды [8].

В связи с тем, что эффект улучшения газовой хроматографии получен, встает вопрос о том, действительно ли это нестехиометрически аддуктированные комплексные соединения или смесь *трис*- $\beta$ -дикетонатов РЗЭ и нейтральных лигандов, и аддуктообразование происходит в газохроматографической колонке при высоких температурах, что способствует улучшению газовой хроматографии. Более детальное изучение состава образующихся веществ при аддуктообразовании хелатокомплексов с нейтральными лигандами в растворе может быть сделано на основании физико-химического исследования трехкомпонентных систем *трис*-пивалоилтрифторацетонат РЗЭ ( $\text{LnA}_3$ )-нейтральный лиганд-растворитель путем построения диаграмм состояния. Литературных данных по диаграммам состояния трехкомпонентных систем пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ с нейтральными аддуктами не найдено.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения *трис*-пивалоилтрифторацетоната неодима были использованы следующие реактивы: пивалоилтрифторацетон, чистота которого была проверена хромато-масс-метрически (не менее 98% основного вещества); гексагидрат хлорида неодима(III) с содержанием основного вещества не менее 99%; гидроксид натрия марки "ч.д.а."; перекристаллизованный дибензоилметан (Б, 1,3-дифенил-1,3-пропандион,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ) марки "ч.д.а."; этанол и бензол с содержанием основного вещества 96 и 99.8% соответственно. Синтез проводили методом обмена лигандов путем добавления  $\beta$ -дикетоната натрия к разбавленному этанольному раствору хлорида неодима.



в результате чего после упаривания раствора с последующей экстракцией выделившегося осадка бензолом получали продукт розовато-сиреневого цвета с  $t_{\text{пл}} = 105\text{--}107^\circ\text{C}$ .

Элементный анализ на металл проводили весовым методом путем сжигания навески образца до  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . ИК-спектры полученного соединения в виде пленки из ацетона и вазелиновой суспензии записывали на спектрофотометре "Specord 75 IR" в интервале  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Масс-спектры записывали с помощью масс-спектрометра МХ-1320. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе "Дрон-3" при медном излучении. Термогравимет-

рические исследования проводили с помощью ТГ-установки, описанной в работе [9].

Состав синтезированного соединения был подтвержден элементным анализом на металл, согласно которому было найдено – 19.04% Nd вычислено для  $\text{NdA}_3$  – 19.77%. В ИК-спектре полученного соединения наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний полуторных CO-, CC-связей  $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  (1648 (с.), 1626 (о.с.), 1595 (пл.), 1546 (с.), 1522 (с.)  $\text{см}^{-1}$ ), характеризующие образование квазиароматического металлоцикла. Полосы поглощения ниже  $900\text{ см}^{-1}$  ( $680\text{--}470\text{ см}^{-1}$ ) характеризуют деформационные колебания хелатоцикла и связи Nd–O. Отсутствие поглощения в области валентных колебаний OH-групп ( $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует об отсутствии в составе  $\text{NdA}_3$  этанола или воды.

В табл. 1 представлен масс-спектр *трис*-пивалоилтрифторацетоната неодима(III). Так как основную информацию о строении исследуемых соединений несут сигналы  $m/z > 300$ , то мы не приводим масс-спектр  $\text{NdA}_3$  при  $m/z < 300$ , который характеризует фрагментацию пивалоилтрифторацетона и в целом идентичен данной части масс-спектра лиганда. В табл. 1 в круглых скобках приведены рассчитанные для данного иона значения  $m/z$  с учетом изотопного состава неодима: содержание  $^{142}\text{Nd}$  составляет 27.13%,  $^{143}\text{Nd}$  – 12.18%,  $^{144}\text{Nd}$  – 23.80%,  $^{145}\text{Nd}$  – 8.30%,  $^{146}\text{Nd}$  – 17.19%,  $^{148}\text{Nd}$  – 5.76%,  $^{150}\text{Nd}$  – 5.64% [10, 11].

Как видно из табл. 1, в масс-спектре полученного соединения наблюдаются три основные серии пиков ионов:  $[\text{NdA}_3]^+$  ( $m/z = 727\text{--}735$ ),  $[\text{NdA}_2]^+$  ( $m/z = 532\text{--}540$ ),  $[\text{NdA}]^+$  ( $m/z = 336\text{--}345$ ), что характерно для фрагментации *трис*-хелатокомплексов РЗЭ [10]. В масс-спектрах молекулярные ионы, содержащие в своем составе неодим, проявляются специфическими сигналами, состоящими из групп по 7–8 сигналов с интенсивностями, соответствующими изотопному составу природного неодима, что значительно облегчает их идентификацию. В табл. 1 не приводятся сигналы  $m/z$  с интенсивностью менее 1.9%, что объясняет отсутствие в ней сигналов  $[\text{NdA}]^+$ . Исключение составляют лишь олигомерные ионы. В области  $m/z > 900$  наблюдаются сигналы слабой интенсивности со значениями  $m/z = 907\text{--}924$ ,  $1084\text{--}1100$ , соответствующие фрагментам димеров состава  $[\text{Nd}_2\text{A}_3\text{F}_2]^+$  и  $[\text{Nd}_2\text{A}_4\text{F}]^+$ , что свидетельствует, как минимум, о димерном строении  $\text{NdA}_3$ .

Исследование системы  $\text{NdA}_3\text{--B--EtOH}$  проводили методом растворимости при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Состав жидкой и твердой фаз анализировали методом остатков Скрейнемакерса [1]. Пробы насыщенного раствора (жидкая фаза) или насыщенного раствора с твердым веществом (твердая фаза) упаривали до полного испарения этанола при  $80\text{--}100^\circ\text{C}$ . Контроль осуществляли с помощью термогравимет-

Таблица 1. Масс-спектр *трис*-пивалоилтрифторацетоната неодима (до  $m/z = 1825$ ,  $L \equiv A$ )

$m/z$	$I, \%$	Отнесение	$m/z$	$I, \%$	Отнесение	
306	42.9	[ $^{142-150}\text{NdL-CH}_3\text{-F}$ ] $^+$ (303–311)	532	100.0	[ $^{142-150}\text{NdL}_2$ ] $^+$ (532–540)	
307	20.5		533	66.7		
308	37.1		534	85.7		
309	13.3		535	55.2		
310	21.0		536	66.7		
311	1.9		537	10.5		
312	7.6		[ $^{142-150}\text{NdL-CCH}_3$ ] $^+$ (310–318)	538		19.0
314	7.6			539		3.8
		670		36.7	[ $^{142-150}\text{NdL}_3\text{-C(CH}_3)_3$ ] $^+$ (670–678)	
		671	23.8			
		672	37.1			
357	11.0	[ $^{142-150}\text{NdLF}$ ] $^+$ (356–364)	673	17.1	[ $^{142-150}\text{NdL}_3$ ] $^+$ (728–736)	
358	28.6		674	24.1		
359	11.0		675	4.8		
360	19.0		676	6.7		
361	1.9		677	6.7		
362	1.9		678	9.4		
363	5.7					
428	7.9	[ $^{142-150}\text{NdL}_2\text{-CF}_3\text{COCH}$ ] $^+$ (422–430)	730	5.7	[ $^{142-150}\text{NdL}_3$ ] $^+$ (728–736)	
429	4.6		731	7.1		
430	9.6		732	1.9		
432	5.7	[ $^{142-150}\text{NdL}_2\text{-2CF}_2$ ] $^+$ (432–440)	734	3.4	[ $^{142-150}\text{Nd}_2\text{L}_3\text{F}_2$ ] $^+$ (907–924)	
434	2.4		735	5.7		
436	1.9					
484	19.5	[ $^{142-150}\text{NdL}_2\text{-2H-CF}_2$ ] $^+$ (480–488)			[ $^{142-150}\text{Nd}_2\text{OL}_3\text{F}$ ] $^+$ (904–920)	
485	8.6	[ $^{142-150}\text{NdL}_2\text{-2CH}_3$ ] $^+$ (502–510)	907–919	<1	[ $^{142-150}\text{Nd}_2\text{L}_4\text{F}$ ] $^+$ (1084–1100)	
486	13.3		1091–1113	<1	[ $^{142-150}\text{Nd}_2\text{OL}_4\text{F}$ ] $^+$ (1100–1116)	
487	1.9					
488	1.9					
506	3.3	[ $^{142-150}\text{NdL}_2\text{-2CH}_3$ ] $^+$ (502–510)	1267–1276	<1	[ $^{142-150}\text{Nd}_3\text{L}_4\text{F}_3$ ] $^+$ (1264–1288)	
507	5.7					
508	5.7					

метрического и ИК-спектроскопического анализов. О полном испарении свидетельствовали отсутствие значительных потерь массы и полос поглощения в области колебаний  $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ . После удаления этанола в пробе определяли содержание Nd. Зная его, рассчитывали количество  $\text{NdA}_3$  в жидкой фазе и вычитанием массы известного количества этанола и *трис*-хелатокомплекс-

са из массы исходной пробы находили содержание Б.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные содержания компонентов жидкой и твердой фаз в системе при их разных мольных соотношениях приведены на рисунке и в

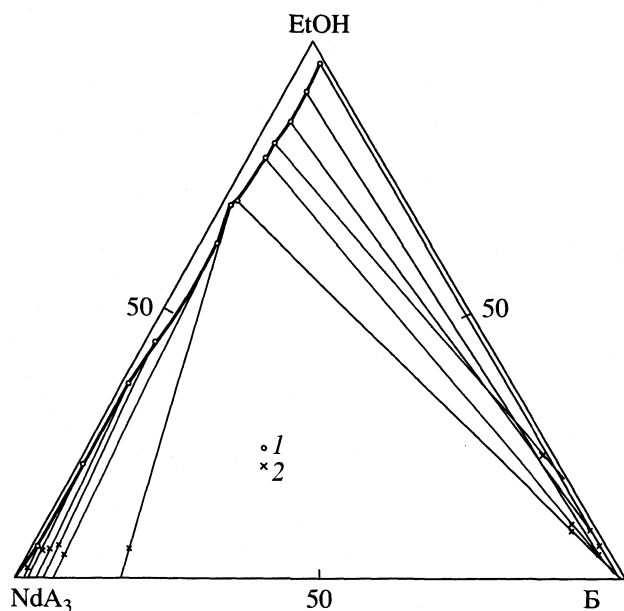


Диаграмма растворимости трехкомпонентной системы  $\text{NdA}_3$ -Б-EtOH; 1 – насыщенный раствор, 2 – насыщенный раствор с твердой фазой.

табл. 2. Как видно из приведенной диаграммы, для точек с отношением  $\text{NdA}_3$  : Б от 1 : 21 до 1 : 0.3 лучи Скрейнемакера уходят в область НДБМ, а с содержанием от 1 : 0.25 до 1 : 0.03 – в область  $\text{NdA}_3$ , т.е. получены две области растворимости: I ветвь – изотерма растворимости  $\text{NdA}_3$  в насыщен-

ном растворе Б, II – изотерма растворимости НДБМ в насыщенном растворе  $\text{NdA}_3$ .

Таким образом, полученная диаграмма не содержит областей координационных соединений  $\text{NdA}_3$  с Б. Для подтверждения сделанных выводов дополнительно с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии исследовали образцы твердых фаз с мольными соотношениями  $\text{NdA}_3$  : Б, равными 1 : 0.2, 1 : 0.8 и 1 : 2, а также чистые *трис*-пивалоилтрифторацетонат неодима(III) и дибензоилметан. Рентгенограммы  $\text{NdA}_3$  и твердой фазы состава 1 : 0.2 идентичны и отвечают аморфным структурам. Для рентгенограммы соотношением  $\text{NdA}_3$  : Б = 1 : 2 наблюдались пики, соответствующие чистому Б.

ИК-спектры кристаллов твердой фазы с мольным соотношением  $\text{NdA}_3$  : Б = 1 : 0.8 практически полностью совпадают со спектром чистого Б.

Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии комплексообразования между *трис*-пивалоилтрифторацетонатом неодима и дибензоилметаном, что подтверждено данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии твердых фаз. Показано, что *трис*-пивалоилтрифторацетонат неодима(III), выделенный из системы  $\text{NdA}_3$ -Б-EtOH, не содержит ни спирта, ни воды. Отсутствие координационных соединений  $\text{NdA}_3$  с Б позволяет предположить, что улучшение элюирования при газовой хроматографии аддуктированного хелатокомплекса эрбия с трибутилфосфатом [7] име-

Таблица 2. Результаты весового анализа (мас. %) жидкой и твердой фаз системы  $\text{NdA}_3$ -Б-EtOH при различном мольном отношении  $\text{NdA}_3$  : Б (мас. %)

$\text{NdA}_3$ : Б	Жидкая фаза				Твердая фаза			
	Nd	$\text{NdA}_3$	Б	EtOH	Nd	$\text{NdA}_3$	Б	EtOH
1 : 21	0.23	1.20	3.10	95.70	0.10	0.50	88.90	9.60
1 : 10	1.12	6.20	3.40	90.4	0.13	0.63	88.17	11.20
1 : 2.5	2.27	11.50	3.60	84.90	0.14	0.70	91.60	7.70
1 : 1.5	3.24	16.30	3.25	80.45	0.30	1.50	75.90	22.60
1 : 0.8	3.82	19.30	2.90	77.80	0.63	3.20	86.80	10.00
1 : 0.3	3.64	16.80	3.40	79.80	0.70	3.53	86.87	9.60
1 : 0.25	5.80	29.50	1.85	68.65	15.49	78.30	5.80	15.90
1 : 0.15	6.90	35.23	3.14	61.63	17.60	89.03	5.40	5.57
1 : 0.1	10.80	54.80	1.50	43.70	17.80	89.90	4.20	5.90
1 : 0.05	12.50	63.20	0.90	35.90	18.06	91.30	3.10	5.60
1 : 0.04	15.50	78.40	0.90	20.70	18.30	92.50	2.40	5.10
1 : 0.03	18.51	93.60	0.80	5.60	18.80	95.20	1.70	3.10

ет механизм, отличный от наблюдавшегося нами для смеси  $\text{NdA}_3$  с Б.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
2. Мартыненко Л.И., Муравьева И.А., Халмурзаев Н.К., Спицын В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1207.
3. Суглобов Д.Н., Сидоренко Г.В., Легин Е.К. Летучие органические и комплексные соединения  $f$ -элементов. М.: Энергоиздат, 1987. 209 с.
4. Костюк Н.Н., Дик Т.А., Требников А.Г. // Оптика и спектроскопия молекулярных и надмолекулярных функциональных систем. Минск. Изд-во БГУ, 2000. С. 44.
5. Магазеева Н.Б., Мартыненко Л.И., Муравьева И.А. // Сборник научных трудов. Владивосток: Изд-во Дальневосточного ун-та, 1990. Т. 1. С. 39–50.
6. Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. № 5. P. 1278.
7. Магазеева Н.В., Мартыненко Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 1. С. 17.
8. Синтезы соединений редкоземельных элементов / Под ред. В.В. Серебренникова. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1986. Ч. 2.
9. Костюк Н.Н., Дик Т.А., Требников А.Г. // Тез. докл. III Междунар. научно-техн. конф. "Фундаментальные и прикладные проблемы физики". Саранск, 6–8 июня 2001 г. С. 149.
10. Хоменко В.С., Лозинский М.О., Фиалков Ю.А., Расширина Т.А. // Теоретическая и прикладная химия  $\beta$ -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. С. 75.
11. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ  
В СИСТЕМЕ БАРИЙ–МЕДЬ–НЕОДИМ

© 2003 г. В. А. Лысенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

Поступила в редакцию 20.11.2002 г.

На базе имеющейся экспериментальной информации проведен термодинамический анализ систем Ва–Nd и Cu–Nd. Определены термодинамические функции фаз этих систем и рассчитаны их фазовые диаграммы. Определены координаты невариантных точек в системе Ва–Cu–Nd, а также рассчитано изотермическое сечение фазовой диаграммы этой системы при 1000 К.

Система Nd–Ва–Cu–О является одной из наиболее перспективных для изучения высокотемпературной сверхпроводимости и получения материалов, обладающих сверхпроводниковыми свойствами. Это объясняется наличием у сверхпроводящей фазы  $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ , не только высокой критической температуры (95 К), но и так называемого пик-эффекта, который заключается в существенном увеличении критического тока в сильных магнитных полях. Для определения области устойчивости этой сверхпроводящей фазы и нахождения оптимальных путей ее синтеза требуется знание в аналитическом виде термодинамических функций всех фаз, существующих в четверной системе. При этом такие аналитические зависимости должны адекватно описывать экспериментальные данные как о термодинамических свойствах фаз, так и о фазовых равновесиях в системе.

Система Ва–Cu–Nd является тройной подсистемой системы Nd–Ва–Cu–О и знание фазовых равновесий в ней важно для понимания фазовых соотношений в четверной системе, особенно при низких давлениях кислорода. Экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системах Ва–Cu, Ва–Nd, Cu–Nd являются неполными, а данные о тройной системе Ва–Cu–Nd отсутствуют.

Ниже приводится термодинамическое описание бинарных подсистем системы Ва–Cu–Nd и результаты расчета равновесий в ней самой.

## СИСТЕМА Ва–Cu

Термодинамическое описание этой системы получено в [1–3]. Согласно [2], энергии Гиббса образования соединений ВаCu и ВаCu<sub>13</sub> соответственно равны –5188.0 и –12944.4 Дж/моль. Мольная энер-

гия Гиббса жидкого раствора описывается выражением :

$$G_m(L) = \sum_{k=1}^2 x_k G_k^{\circ}(L) + RT \sum_{k=1}^2 x_k \ln x_k + \sum_{n=0}^2 L_n(T)(x_1 - x_2)^n, \quad (1)$$

где  $G_k^{\circ}(L)$  – энергии Гиббса чистых жидких компонентов,  $x_k$  – мольные доли компонентов в растворе,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $L_n(T)$  – функции избыточной энергии Гиббса раствора, определяемые с помощью экспериментальной информации о термодинамических свойствах раствора и данных о фазовых равновесиях в системе.

Согласно [3], величины функций  $L_n(T)$ ,  $G_{Ba}^{\circ}(L)$ ,  $G_{Cu}^{\circ}(L)$  определяются соотношениями (Дж/моль):

$$L_0 = -6161.9 + 2.1818T; \quad L_1 = 335.5; \quad L_2 = 558.4,$$

$$G_{Ba}^{\circ}(L) = G_{Ba}^{\circ}(s) + 7120 - 7.12T,$$

$$G_{Cu}^{\circ}(L) = G_{Cu}^{\circ}(s) + 13138 - 9.674T,$$

где величины  $G_{Ba}^{\circ}(s)$ ,  $G_{Cu}^{\circ}(s)$  соответствуют энергиям Гиббса кристаллического бария и кристаллической меди.

## СИСТЕМА Ва–Nd

Согласно [4, 5], фазовая диаграмма данной системы характеризуется отсутствием соединений и наличием широкой области несмешиваемости жидкости. По данным [4], при 1283 К (температура монотектики  $L_1 + L_2 + \beta\text{-Nd}(T_m)$ ) область распада охватывает интервал концентраций от 15 до 96 ат. % Nd. По данным [5],  $T_m = 1290$  К, а не-

смешивающиеся жидкости в монотектике содержат 2.5 и 98 ат. % Nd соответственно [5, рис. 1]. При этом указывается на недостаточную чистоту образцов, использованных в [4].

Имеющиеся сведения о термодинамической модели жидкости в системе Ba–Nd ограничиваются работой [6]. Однако расчет температуры монотектики с помощью параметров этой модели дает 1231 К, что более чем на 50 К отличается от полученной в [4, 5].

В нашей модели мольную энергию Гиббса рассматриваемого жидкого раствора описывали с помощью выражения (1), при этом величины  $G_{Nd}^{\circ}(L)$  находили по уравнению, полученному на основании данных [7, 8]:

$$G_{Nd}^{\circ}(L), \text{ Дж/моль} = G_{Nd}^{\circ}(\alpha) + 3738 + 27.076T - 4.2258T \ln T, \quad (2)$$

где  $G_{Nd}^{\circ}(\alpha)$  соответствует энергии Гиббса низкотемпературной кристаллической модификации неодима.

Ввиду неполноты и противоречивости данных о диаграмме состояния системы Ba–Nd для описания избыточной энергии Гиббса жидкости использовали единственный параметр  $L_0$ , величину которого определяли, считая что температура монотектики  $L_1 + L_2 + \beta\text{-Nd}$  равна 1286.5 К (среднее из величин, найденных в [4, 5]). Полученная величина  $L_0 = 65042$  Дж/моль, при этом составы  $c_1, c_2$  жидкостей в монотектике равны 0.23 и 99.76 ат. % Nd соответственно. Использование большего числа параметров  $L_n$  позволяет при  $T_m = 1286.5$  менять величину  $c_1$ , однако значение  $c_2$  при этом практически не меняется и для его уменьшения требуется существенное понижение температуры монотектики.

Фазовую диаграмму системы Ba–Nd находили, решая методом Ньютона систему уравнений, следующую из условия равновесия фаз:

$$G_k^{\alpha}(x^{\alpha}) - \mu_k^{\text{eq}} = 0, \quad (k = 1, \dots, c) \quad (3)$$

$$G^{\beta} - \sum_{k=1}^c v_k^{\beta} \mu_k^{\text{eq}} = 0, \quad (4)$$

где индексами  $\alpha$  и  $\beta$  обозначены участвующие в равновесии фазы переменного и фиксированного состава соответственно; индекс  $k$  обозначает компоненты системы, общее число которых равно  $c$ ;  $G_k^{\alpha}$  – химический потенциал  $k$ -го компонента фазы  $\alpha$ ;  $G^{\beta}$  – энергия Гиббса фазы  $\beta$ ;  $x^{\alpha}$  – мольные доли компонентов фазы  $\alpha$ ;  $v_k^{\beta}$  – число молей компонента  $k$  в фазе  $\beta$ ;  $\mu_k^{\text{eq}}$  – вспомогательная переменная, соответствующая величине химического потенциала компонента  $k$  в равновесии.

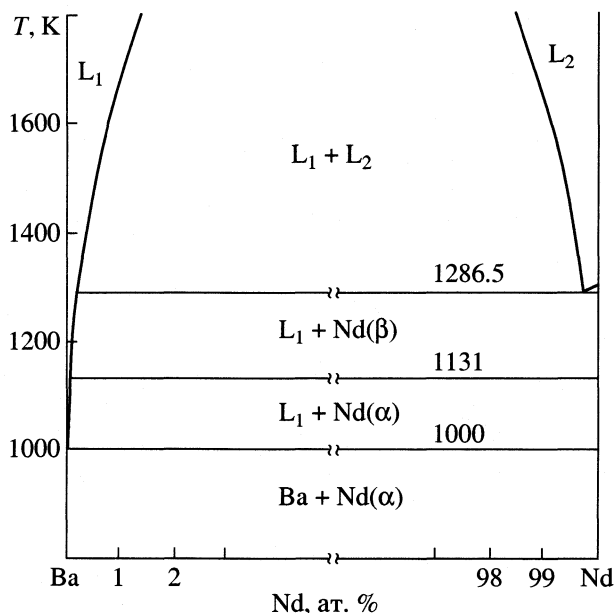


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ba–Nd.

При расчете использовали найденный параметр  $L_0$  для жидкости, соотношение (2), а также уравнение, полученное на основании данных [7]

$$G_{Nd}^{\circ}(\beta), \text{ Дж/моль} = G_{Nd}^{\circ}(\alpha) + 2744 - 2.426T,$$

где  $G_{Nd}^{\circ}(\beta)$  соответствует энергии Гиббса высокотемпературной кристаллической модификации неодима.

Рассчитанная фазовая диаграмма системы Ba–Nd показана на рис. 1. Равновесие  $L + Nd(\alpha) + Nd(\beta)$  характеризуется температурой 1131.1 К и составом жидкости 0.09 ат. % Nd. Эвтектика  $L + Ba + Nd(\alpha)$  существует при 999.6 К и составе жидкости 0.03 ат. % Nd.

### СИСТЕМА Cu–Nd

Термодинамическое описание этой системы получено в [9, 10]. В моделировании [9] не учтена фаза  $\text{Cu}_7\text{Nd}_2$ , о существовании которой сообщалось в [10–12]. В оптимизации [10] определенная авторами модель жидкости, по-видимому, содержит излишнее число подобранных параметров, поскольку расчет с их использованием показывает наличие расслоения жидкости при температурах выше 1396 К, чему нет экспериментальных подтверждений. Область несмешиваемости жидкости, согласно модели [10], увеличивается с ростом температуры и при 1800 К охватывает интервал концентраций от 55.5 до 81.7 ат. % Nd. Следует также отметить, что в обеих работах для нахождения разности энергий Гиббса между различными структурными модификациями неодима

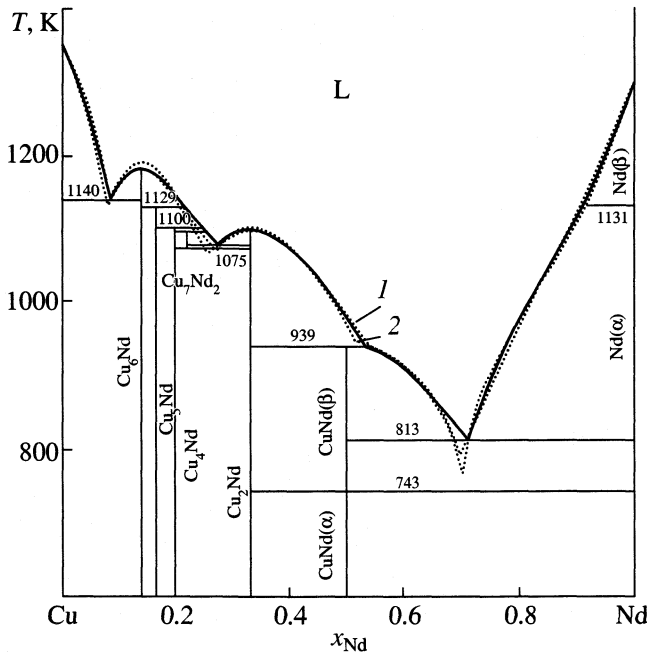


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Cu–Nd. Сплошные линии – расчет, пунктир – линии ликвидуса [9] (1) и [10] (2).

ма использованы данные [8] (аналитические выражения [13], использованные в [10], основываются на результатах [8]) и не учтены более точные данные [7].

В нашей модели мольную энергию Гиббса жидкости описывали выражением (1). Для нахождения энергий Гиббса образования соединений Cu<sub>6</sub>Nd, Cu<sub>5</sub>Nd, Cu<sub>4</sub>Nd, Cu<sub>3</sub>Nd, Cu<sub>2</sub>Nd, CuNd использовали соотношение

$$\Delta_f G(\text{Cu}_n\text{Nd}_m) = A_{nm} + B_{nm}T.$$

Величины параметров  $A_{nm}$ , найденных путем пересчета на моль соединения соответствующих величин [10], равны (Дж/моль):

$$A_{61} = -101502, \quad A_{51} = -103863, \quad A_{41} = -91184,$$

$$A_{72} = -117553, \quad A_{21} = -54763, \quad A_{11}(\alpha) = -32232,$$

$$A_{11}(\beta) = -28832,$$

где символами  $\alpha, \beta$  обозначены низко- и высоко-температурная структуры CuNd.

Величины параметров  $B_{nm}$ , а также функций  $L_n(T)$  определяли путем минимизации целевой функции вида :

$$F(\mathbf{P}) = \sum_i \omega_i^2 (T_i(\mathbf{P}) - T_i^*)^2 + \sum_j \omega_j^2 (\Delta_f H_j(\mathbf{P}) - \Delta_f H_j^*)^2, \tag{5}$$

где символом  $\mathbf{P}$  обозначен определяемый набор параметров;  $T_i^*$  – температуры ликвидуса [9, 10] для составов, содержащих 2.4, ..., 98 ат.% Nd;  $\Delta_f H_j^*$  – полученные в [9, 10] величины энтальпии образования жидкого раствора при 1500 К для составов, содержащих 5, 10, ..., 95 ат.% Nd;  $T_i(\mathbf{P})$  – соответствующие  $T_i^*$  расчетные значения, получаемые решением системы уравнений (3), (4);  $\Delta_f H_j(\mathbf{P})$  – расчетные значения, соответствующие  $\Delta_f H_j^*$ ;  $\omega_i, \omega_j$  – весовые множители, которые принимали равными обратной величине погрешности определения  $T_i^*, \Delta_f H_j^*$ . Учитывая расхождение между результатами [9] и [10], эти погрешности считали равными 20 К и 0.6 кДж/моль соответственно.

Минимизацию (5) проводили методом Дэвидона–Флетчера–Пауэлла [14]. При этом поиск оптимального набора параметров осуществляли по методике, описанной в [15]. В результате оптимизации получены следующие значения функций  $L_n(T)$  (Дж/моль) и параметров  $B_{nm}$  (Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>):

$$L_0 = -52848.9 + 9.1692T; \quad L_1 = -27323.2;$$

$$L_2 = -9961.3; \quad L_3 = -3372.3;$$

$$B_{61} = 21.8857; \quad B_{51} = 29.3626; \quad B_{41} = 24.6231;$$

$$B_{72} = -2.8019; \quad B_{21} = 7.2329;$$

$$B_{11}(\alpha) = 6.5279; \quad B_{11}(\beta) = 1.9519.$$

Полученный набор параметров в пределах заданной погрешности описывает величины  $\Delta_f H_j^*$ . Отклонение величин  $T_i(\mathbf{P})$  от  $T_i^*$  не превышает 15 К для всего интервала составов, за исключением составов вблизи эвтектики L + Nd(α) + CuNd(β).

Рассчитанная фазовая диаграмма системы Cu–Nd (рис. 2) характеризуется более высокой температурой эвтектики L + Nd(α) + CuNd(β) по сравнению с приведенной в [9, 10], а также отличными от [10] равновесиями с участием фазы Cu<sub>7</sub>Nd<sub>2</sub>. Так, согласно нашему расчету, вместо эвтектики L = Cu<sub>4</sub>Nd + Cu<sub>2</sub>Nd [10] существует эвтектика L = Cu<sub>7</sub>Nd<sub>2</sub> + Cu<sub>2</sub>Nd, а вместо перитектического плавления Cu<sub>7</sub>Nd<sub>2</sub> = L + Cu<sub>4</sub>Nd [10] происходит твердофазный распад Cu<sub>7</sub>Nd<sub>2</sub> = Cu<sub>4</sub>Nd + Cu<sub>2</sub>Nd. При этом температура эвтектики L = Cu<sub>7</sub>Nd<sub>2</sub> + Cu<sub>2</sub>Nd всего на 2 К превышает температуру распада соединения Cu<sub>7</sub>Nd<sub>2</sub> на Cu<sub>4</sub>Nd и Cu<sub>2</sub>Nd, что позволяет объяснить отсутствие фазы Cu<sub>7</sub>Nd<sub>2</sub> в закаленных эвтектических сплавах.

### СИСТЕМА Ba–Cu–Nd

Полученные выражения для энергий Гиббса фаз в бинарных подсистемах использовали для расчета равновесий в тройной системе. При этом



Рассчитанные невариантные равновесия в системе Ba–Cu–Nd

Равновесие	Тип	T, К	Состав жидкости, ат. %	
			Ba	Nd
L = Ba + BaCu + Cu <sub>5</sub> Nd	E <sub>1</sub>	734	75.4	1.4 × 10 <sup>-5</sup>
L + Cu <sub>6</sub> Nd = BaCu + Cu <sub>5</sub> Nd	P <sub>1</sub>	788	65.6	1.1 × 10 <sup>-4</sup>
L + Cu <sub>4</sub> Nd = Ba + Cu <sub>5</sub> Nd	P <sub>2</sub>	801	81.8	3.8 × 10 <sup>-4</sup>
L = Ba + Nd(α) + CuNd(α)	E <sub>2</sub>	813	0.05	71.5
L = BaCu + BaCu <sub>13</sub> + Cu <sub>6</sub> Nd	E <sub>3</sub>	821	49.6	4.3 × 10 <sup>-4</sup>
L + Cu <sub>2</sub> Nd = Ba + Cu <sub>4</sub> Nd	P <sub>3</sub>	833	84.8	1.4 × 10 <sup>-3</sup>
L + CuNd(β) = Ba + Cu <sub>2</sub> Nd	P <sub>4</sub>	933	94.1	0.02
L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> = Ba + CuNd(β)	T <sub>1</sub>	935	94.2	0.02
			0.38	53.8
L <sub>1</sub> + CuNd(β) = L <sub>2</sub> + Cu <sub>2</sub> Nd	T <sub>2</sub>	936	94.0	0.02
			0.40	53.2
L <sub>1</sub> + Nd(α) = L <sub>2</sub> + Ba	T <sub>3</sub>	983	98.5	0.03
			0.13	80.6
L + Cu = BaCu <sub>13</sub> + Cu <sub>6</sub> Nd	P <sub>5</sub>	1026	27.5	0.31
L <sub>2</sub> = L <sub>1</sub> + Cu <sub>2</sub> Nd + Cu <sub>4</sub> Nd	M <sub>1</sub>	1063	67.0	0.15
			2.8	26.2
Cu <sub>7</sub> Nd <sub>2</sub> = Cu <sub>4</sub> Nd + Cu <sub>2</sub> Nd (+L)*	T <sub>4</sub>	1075	0.30	27.6
L <sub>1</sub> + Cu <sub>4</sub> Nd = L <sub>2</sub> + Cu <sub>5</sub> Nd	T <sub>5</sub>	1084	60.6	0.25
			3.7	22.7
L <sub>1</sub> + Cu <sub>5</sub> Nd = L <sub>2</sub> + Cu <sub>6</sub> Nd	T <sub>6</sub>	1111	52.0	0.46
			5.2	18.4
Nd(α) = Nd(β) (+L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> )	T <sub>7</sub>	1131	99.0	0.10
			0.17	91.7

Примечание. Расположение равновесий соответствует возрастанию температуры. Символы E<sub>i</sub>, M<sub>i</sub>, P<sub>i</sub>, T<sub>i</sub> обозначают равновесия эвтектического, монотектического, перитектического и переходного типа соответственно. Фаза, указанная в скобках, в реакции не участвует.

мольную энергию Гиббса жидкости описывали соотношением

$$G_m(L) = \sum_{k=1}^3 x_k G_k^{\circ}(L) + RT \sum_{k=1}^3 x_k \ln x_k + \sum_{i,j=1}^3 x_i x_j \sum_{n=0} L_n^{ij}(T) (x_i - x_j)^n,$$

где  $L_n^{ij}(T)$  – функции избыточной энергии Гиббса жидкого раствора, относящиеся к бинарным подсистемам. Использование множителей  $(x_i - x_j)^n$  при  $L_n^{ij}(T)$  делает наше описание избыточной энергии Гиббса тройного раствора эквивалентным методу выбора состава по кратчайшему пути

[16, 17], в котором состав раствора в бинарной подсистеме  $i-j$  определяется по уравнениям

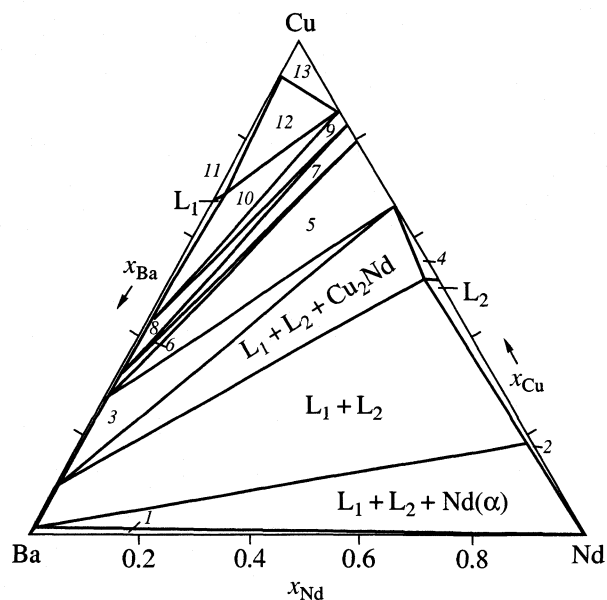
$$x_i^{ij} = x_i + 0.5(1 - x_i - x_j), \quad x_j^{ij} = x_j + 0.5(1 - x_i - x_j),$$

где  $x_i, x_j$  – мольные доли компонентов  $i, j$  в тройной системе.

Характеристики фазовых равновесий находили решением системы уравнений (3), (4), после чего проверяли рассчитанное равновесие на стабильность по методике, описанной в [3].

Рассчитанные координаты невариантных точек приведены в таблице. Вследствие низкой растворимости компонентов в жидком состоянии величины температур и составов невариантных равновесий в тройной системе близки к соответствующим величинам бинарных подсистем.

Рассчитанная фазовая диаграмма системы Ba–Cu–Nd при 1000 К представлена на рис. 3.



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма системы Ba–Cu–Nd при 1000 К; равновесия: 1 –  $L_1 + Nd(\alpha)$ , 2 –  $L_2 + Nd(\alpha)$ , 3 –  $L_1 + Cu_2Nd$ , 4 –  $L_2 + Cu_2Nd$ , 5 –  $L_1 + Cu_2Nd + Cu_4Nd$ , 6 –  $L_1 + Cu_4Nd$ , 7 –  $L_1 + Cu_4Nd + Cu_5Nd$ , 8 –  $L_1 + Cu_5Nd$ , 9 –  $L_1 + Cu_5Nd + Cu_6Nd$ , 10 –  $L_1 + Cu_6Nd$ , 11 –  $L_1 + BaCu_{13}$ , 12 –  $L_1 + BaCu_{13} + Cu_6Nd$ , 13 –  $Cu + BaCu_{13} + Cu_6Nd$ .

Большую часть представленной диаграммы занимает область гетерогенного жидкофазного равновесия. Наличие такой широкой области несмешиваемости жидкости делает вероятным расслаивание жидкости в четверной системе Nd–Ba–Cu–O, особенно при низких парциальных давлениях кислорода. Поле расслаивания оканчивается трехфазными равновесиями  $L_1 + L_2 + Nd(\alpha)$  и  $L_1 + L_2 + Cu_2Nd$ . Область субсолидуса на этой диаграмме представлена лишь равновесием  $Cu + BaCu_{13} + Cu_6Nd$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33076).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konetzki R., Schmid-Fetzer R., Watson A. et al. // Z. Metallkd. 1993. В. 84. № 8. P. 569.
2. Рудный Е.Б. // Журн. физ. химии. 1996. Т.70. № 6. С. 986.
3. Лысенко В.А. // Неорган. материалы. 1998. Т.34. № 10. С. 1189.
4. Эшонов К.К., Зухуритдинов М.А., Вахобов А.В., Джураев Т.Д. // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 191.
5. Gschneidner K.A., Calderwood F.W. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1988. V. 9. № 3. P. 220, 295.
6. Зухуритдинов М.А., Бурyleв Б.П., Вахобов А.В. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 3. С. 733.
7. Faudot F., Harmelin M. // Scr. Metall. Mater. 1990. V. 24. № 1. P. 91.
8. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of the Thermodynamic Properties of the Elements // Ohio: Amer. Soc. Metals, 1973. 636 p.
9. Wang J. // Calphad. 1992. V. 16. № 1. P. 87.
10. Du Y., Clavaguera N. // Scripta Mater. 1996. V. 34. № 10. P. 1609.
11. Carnasciali M.M., Costa G.A., Franceschi E.A. // J. Less-Common Met. 1983. V. 92. P. 97.
12. Subramanian P.R., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1988. V. 9. № 3. P. 362.
13. Dinsdale A.T. // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
14. Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К. Оптимизация в технике. Т. 1. М.: Мир, 1986. С. 126.
15. Лысенко В.А., Воронин Г.Ф. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 1. С. 30.
16. Muggianu Y.M., Gambino M., Bros J.P. // J. Chim. Phys. 1975. V. 72. № 1. P. 83.
17. Jacob K.T., Fitzner K. // Thermochim. Acta. 1977. V. 18. P. 197.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ  
КОМПЛЕКСОВ НИТРАТА ХРОМА И ГИСТИДИНА

© 2003 г. Янг Ксуву, Чен Санпинг, Гао Шенгли, Ши Квижен

Шаньси головная лаборатория физической и неорганической химии, химический факультет,  
Северо-западный университет, Ксиан, Китайская Народная Республика

Поступила в редакцию 21.12.2002 г.

На основании фазовой диаграммы тройной системы  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\text{--His--H}_2\text{O}$  приготовлены твердые комплексы  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  с L- $\alpha$ -гистидином:  $\text{Cr}(\text{His})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (А),  $\text{Cr}(\text{His})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Б) и  $\text{Cr}(\text{His})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (В). Полученные комплексы исследованы методами инфракрасной спектроскопии и термогравиметрии, проведен их элементный и химический анализы. Определены значения энергии сгорания комплексов при постоянном объеме с помощью калориметра типа RBC-II с вращающейся бомбой. Рассчитаны стандартные энтальпии образования комплексов, равные соответственно  $-1160.22 \pm 2.64$ ,  $-1844.91 \pm 4.33$  и  $-5400.35 \pm 5.08$  кДж/моль.

Гликозилтрансфераза (GTF) – важный кофермент инсулина – представляет собой комплекс, содержащий микроэлемент (хром), аминокислоту и ниацин. Инсулин поддерживает нормальный метаболизм сахара за счет образования комплекса с GTF [1]. Этот кофермент поддерживает уровень холестерина, триглицерида и высокомолекулярного липопротеина, обеспечивая гибкость кровеносных сосудов сердца и мозга в течение длительного периода времени, снижая таким образом риск возникновения тромбозов. GTF способствует также усвоению глюкозы хрусталиком глаза, улучшению обменных процессов в глазах, восстановлению зрения и предупреждению катаракты [2]. Он не оказывает побочных эффектов, что позволяет избежать осложнений со стороны печени и почек. Кофермент повышает иммунитет и может быть использован при лечении нервных заболеваний. Таким образом, чрезвычайно важно исследовать координацию хрома и аминокислот биологических лигандов.

Приготовление комплексов хрома с валином, лейцином, метионином и фенилаланином, их спектральные, ЯМР- и магнитные свойства в растворителе, представляющем собой смесь воды и спирта, описаны в работах [3–9]. Купер [1] исследовал структуру, биологическую активность, хроматографические и спектральные параметры комплексов хрома с аминокислотами (молярное соотношение хром : аминокислота = 1 : 2), а также взаимодействие комплексов с GTF. Шенгли с соавторами [10] при изучении растворимости тройной системы  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\text{--His--H}_2\text{O}$  обнаружили новые твердые комплексы  $\text{Cr}(\text{His})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (А),  $\text{Cr}(\text{His})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Б) и  $\text{Cr}(\text{His})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (В) и определили энтальпии реакции  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  с гистидином ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ ), а также рассчитали тер-

мокинетические и термодинамические характеристики. Ранее величины стандартных энтальпий образования этих комплексов в литературе не приводились. В настоящей работе на основании фазовой диаграммы тройной системы  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\text{--His--H}_2\text{O}$  [10] были приготовлены твердые комплексы  $\text{Cr}(\text{His})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (А),  $\text{Cr}(\text{His})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Б) и  $\text{Cr}(\text{His})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (В), проведены их элементный и химический анализ, а также исследования методами инфракрасной спектроскопии и термогравиметрии. С помощью калориметра RBC-II с вращающейся бомбой определены значения энергии сгорания комплексов при постоянном объеме и рассчитаны стандартные энтальпии образования комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Приготовление и состав комплексов.* Согласно [10], комплексы А, Б и В хорошо растворяются и могут быть приготовлены стандартным методом – непосредственным растворением в воде.  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  и His смешивают в молярном соотношении 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 соответственно. Реакцию проводят в течение 6 ч в термостате при 343.15–353.15 К до образования мембраны. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Полученный осадок после промывания небольшим количеством спирта и фильтрования помещают в эксикатор с  $\text{P}_2\text{O}_5$ . По окончании сушки получают твердые комплексы А, Б и В.  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Beijing Hongxing Chemical Plant, A.R.) и L- $\alpha$ -гистидин перекристаллизовывают до степени чистоты 99.95%. Составы комплексов приведены в табл. 1. Степень чистоты комплексов, определенная методом ВЭЖХ, составляет не менее 99.99%.

**Таблица 1.** Состав комплексов (%)

Комплекс	Цвет	Cr <sup>3+</sup>	His	C	H	N
А	Голубовато-фиолетовый	11.66 (11.63)	34.64 (34.69)	16.18 (16.11)	2.09 (2.03)	9.63 (9.40)
Б	Темно-красный	8.57 (8.63)	51.61 (51.52)	24.01 (23.93)	3.07 (3.01)	13.92 (13.95)
В	Бенгальский розовый	6.94 (6.86)	61.35 (61.45)	28.60 (28.54)	3.63 (3.59)	16.58 (16.64)

Примечание. Ионы Cr<sup>3+</sup> определяли комплексонометрическим методом с двойной солью сернокислого аммония и сернокислого железа (II) (солью Мора). Содержание His определяли по формалину. Концентрации углерода, водорода и азота определяли методом элементного анализа на анализаторе типа 2400 (PE Company, США).

**Таблица 2.** Энергетический эквивалент калориметра (ε) при калибровке по бензойной кислоте

№	a, г	q <sub>c</sub> , Дж	q <sub>N</sub> , Дж	ΔT, К	ε, Вт/(Дж К)
1	0.76823	10.80	23.96	1.1281	18032.22
2	0.80052	12.60	25.22	1.1783	17990.98
3	0.86965	12.60	22.70	1.2808	17975.97
4	0.81237	11.70	23.06	1.1959	17985.58
5	0.80250	12.60	24.28	1.1802	18005.56
6	0.79825	12.60	24.03	1.1734	18013.95
Среднее					18000.71 ± 8.42

Обозначения: a – масса бензойной кислоты, q<sub>c</sub> – поправка на сгорание нити, q<sub>N</sub> – на образование HNO<sub>3</sub>.

**Таблица 3.** Полосы ИК-поглощения основных групп лигандов и комплексов (см<sup>-1</sup>)

Соединения	V <sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub> <sup>as</sup>	V <sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub> <sup>s</sup>	δ <sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub> <sup>as</sup>	δ <sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup></sub> <sup>s</sup>	V <sub>COO<sup>-</sup></sub> <sup>as</sup>	V <sub>COO<sup>-</sup></sub> <sup>s</sup>	V <sub>OH</sub>	V <sub>OH</sub>	V <sub>CCN</sub> <sup>as</sup>	V <sub>CCN</sub> <sup>s</sup>
	V <sub>NH<sub>2</sub></sub> <sup>as</sup>	V <sub>NH<sub>2</sub></sub> <sup>s</sup>	δ <sub>NH<sub>2</sub></sub> <sup>as</sup>	δ <sub>NH<sub>2</sub></sub> <sup>s</sup>						
L-α-His	3025	2860	1590	1456	1635	1415	–	–	1315	744
Cr(His)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	3146	2910	1636	1378	1450	1378	3390	823	1144	989
Cr(His) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	3034	2910	1636	1385	1508	1350	3390	825	1144	983
Cr(His) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	3128	2910	1653	1378	1507	1312	3390	825	1130	983

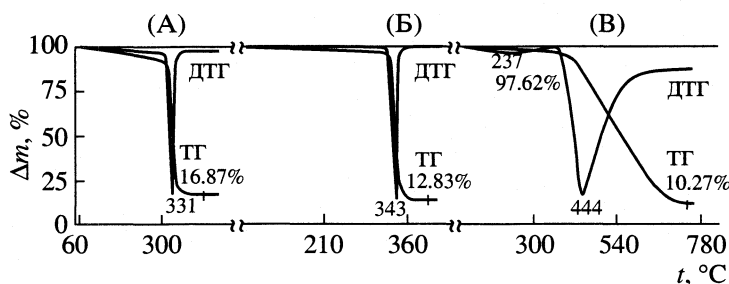
*Оборудование и процедура эксперимента.* Значения энергии сгорания комплексов при постоянном объеме определяли на калориметре типа RBC-II с вращающейся бомбой [11], разработанном на базе калориметра типа RBC-I и имеющем цифровой указатель с интегральной схемой, обеспечивающей высокую точность контроля термодимических показателей. Погрешность модифицированного калориметра калибровкой по эталонной бензойной кислоте (степень чистоты 99.999%) была уменьшена от  $1.6 \times 10^{-3}$  до  $4.68 \times 10^{-4}$ . Теплота сгорания бензойной кислоты в изотермических условиях при 25°C составляет –26434 Дж/г. Результаты калибровки представлены в табл. 2. Калибровка оборудования, установка температуры, условия эксперимента, а также анализ конечных продуктов идентичны приведенным в работе [12].

ИК-спектры соединений получали на инфракрасном спектрофотометре BRUKER EQ UINOX-

550 (KBr-таблетки). Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) анализы проводили на термогравиметрическом анализаторе фирмы “Perkin Elmer” в атмосфере тока сухого кислорода при скорости потока 60 мл/мин, скорости нагрева 10 К/мин и массе образцов ~1 мг.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Частоты ИК-поглощения основных групп комплексов и лигандов представлены в табл. 3. Видно, что в спектрах комплексов с гистидином в качестве лиганда характерные полосы поглощения amino- и карбоксильных групп сильно сдвинуты по сравнению с полосами лиганда. Это свидетельствует о том, что атомы азота и кислорода в комплексах присоединены к иону Cr<sup>3+</sup> по бидентатному типу. Помимо этого характерные поло-



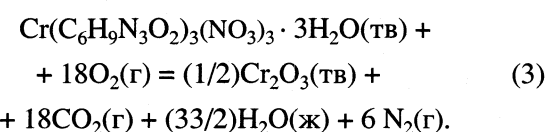
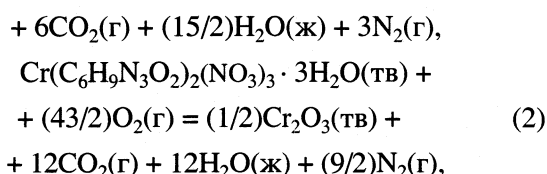
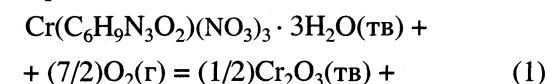
ТГ–ДТГ-кривые комплексов А, Б и В в атмосфере кислорода, Δm – потеря массы.

сы поглощения имидазолильной группы в комплексах немного сдвинуты, что обусловлено влиянием окружения. Это подтверждает то, что атом азота имидазолильной группы не участвует в координации с хромом. Характерное поглощение при 3390–3423 и 823–828 см<sup>-1</sup> в комплексах обусловлено молекулами воды, присутствие которых в комплексах доказано.

Термостабильность комплексов изучали методом ТГ–ДТГ (рисунок). Кривые ТГ–ДТГ рассматриваемых соединений показывают, что экспериментальные значения потери массы хорошо согласуются с рассчитанными. Промежуточные и конечные продукты термического разложения комплексов идентифицировали также по ИК-спектрам. Результаты исследования процессов термического разложения представлены в табл. 4. Интересно, что комплексы А и Б разлагаются непосредственно до оксидов без образования промежуточных продуктов, в то время как разложение комплекса В протекает в две стадии с образованием Cr(His)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O в качестве промежуточного продукта.

Энергии сгорания при постоянном объеме и стандартные энтальпии образования. Значения энергии сгорания комплексов при постоянном объеме, определенные на калориметре типа РВС-П, представлены в табл. 5.

Значения стандартной энтальпии сгорания комплексов Δ<sub>c, коор</sub>H° определяли по изменению энтальпий приведенных ниже идеальных реакций сгорания при 298.15 К и 101.325 кПа:



Значения стандартных энтальпий сгорания комплексов рассчитывали по энергии сгорания для реакций (1), (2) и (3):

$$\Delta_{c, \text{коор}}H^\circ = \Delta_{c, \text{коор}}E + \Delta nRT, (4)$$

где n – общее количество (в молях) газообразных продуктов реакции и реагентов, R = 8.314 Дж/(моль К), T = 298.15 К. Результаты вычислений представлены в табл. 6.

Стандартные энтальпии образования комплексов Δ<sub>f</sub>H° рассчитывали по закону Гесса согласно термохимическим уравнениям:

$$\Delta_f H^\circ(\text{А, тв.}) = [(1/2)\Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{тв.}) + 6\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}) + (15/2)\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})] - \Delta_c H^\circ(\text{А, тв.}), (5)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Б, тв.}) = [(1/2)\Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{тв.}) + 12\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}) + 12\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})] - \Delta_c H^\circ(\text{Б, тв.}), (6)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{В, тв.}) = [(1/2)\Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{тв.}) + 18\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}) + (33/2)\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})] - \Delta_c H^\circ(\text{В, тв.}), (7)$$

где Δ<sub>f</sub>H°(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тв.) = -1139.70 кДж/моль, Δ<sub>f</sub>H°(CO<sub>2</sub>, г) = -393.51 ± 0.13 кДж/моль, Δ<sub>f</sub>H°(H<sub>2</sub>O, ж) = -285.83 ± 0.042 кДж/моль [13]. Энергии сгорания, стандартные энтальпии сгорания и стандартные энтальпии образования комплексов приведены в табл. 6. Видно, что значения стандартной

Таблица 4. Результаты термического анализа комплексов

Комплекс	Продукт разложения	t <sub>p</sub> , °C	m, %
А	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51–331–400	16.87 (16.99)
Б	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51–343–400	12.83 (12.62)
В	Cr(His) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	51–237–359	97.62 (97.62)
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	359–444–740	10.27 (10.03)

Примечание. Промежуточные значения в столбце t<sub>p</sub> (температура разложения) – температурные пики на ДТГ-кривых. В скобках приведены расчетные значения остаточной массы (m).

**Таблица 5.** Экспериментальные значения энергии сгорания комплексов ( $\Delta_{с,коор}E$ , Дж/г)

№	$a$ , г	$q_c$ , Дж	$q_N$ , Дж	$\Delta T$ , К	$-\Delta_{с, коор}E$
Комплекс А					
1	0.94170	12.60	190.74	0.4708	8783.47
2	0.93258	12.60	188.89	0.4671	8799.93
3	0.94050	12.60	190.50	0.4693	8766.22
4	0.93723	12.60	189.83	0.4678	8768.71
5	0.92745	12.60	187.85	0.4643	8795.38
6	0.93656	12.60	189.70	0.4684	8786.66
Среднее					8783.40 $\pm$ 5.59
Комплекс Б					
1	1.03372	12.60	220.34	0.5423	9218.06
2	1.00369	12.60	213.94	0.5260	9207.86
3	1.07438	12.60	229.01	0.5644	9231.36
4	1.01254	12.60	215.83	0.5310	9214.40
5	1.02210	12.60	217.86	0.5375	9240.70
6	1.00425	12.60	214.06	0.5260	9202.60
Среднее					9219.16 $\pm$ 5.88
Комплекс В					
1	0.92700	12.60	208.40	0.6014	11439.73
2	0.91236	12.60	205.11	0.5909	11419.74
3	0.91145	8.10	204.90	0.5924	11460.99
4	0.92130	12.60	207.11	0.5984	11458.17
5	0.90489	12.60	203.43	0.5867	11432.31
6	0.91256	12.60	204.70	0.5903	11430.73
Среднее					11440.28 $\pm$ 6.65

**Таблица 6.** Энергии сгорания, стандартные энтальпии сгорания и стандартные энтальпии образования комплексов (кДж/моль,  $M$  – молекулярная масса)

Комплекс	$M$	$-\Delta_{с, коор}E$	$-\Delta_{с, коор}H^\circ$	$-\Delta_f, коорH^\circ$
А	447.2129	3928.05 $\pm$ 2.50	3914.12 $\pm$ 2.50	1160.22 $\pm$ 2.64
Б	602.3694	6891.27 $\pm$ 4.01	6877.02 $\pm$ 4.01	1844.91 $\pm$ 4.33
В	757.5258	6983.75 $\pm$ 4.45	6968.88 $\pm$ 4.45	5400.35 $\pm$ 5.08

энтальпии образования комплексов возрастают с увеличением содержания в них гистидина. Это может быть обусловлено повышением стабильности комплексов с увеличением количества связей между  $Cr^{3+}$  и гистидином.

Авторы выражают признательность Национальному научному фонду Китая за финансовую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cooper J., Blackwell L., Buckley P. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 92. № 1. P. 23.
2. Qiu X.F. // Life Chemistry (in Chinese). 1987. V. 7. № 2. P. 35.
3. Staszak Z., Ciesslak-Golonka M., Raczko M. // Spectrosc. Lett. 1992. V. 25. № 3. P. 349.

4. Galafat A.M., Fiel J.J., Terron A. *et al.* // *Inorg. Chem. Acta.* 1990. V. 169. № 1. P. 133.
5. Shanthi R., Nagaraja K.S., Udupa M.R. // *Indian J. Chem. Soc. A.* 1990. V. 29A. № 2. P. 189.
6. Gielazk K., Wojciechowski W. // *Chem. Paper.* 1994. V. 48. № 6. P. 380.
7. El-Shahawi M. // *Transition Met. Chem. Soc. Jpn.* 1991. V. 64. № 11. P. 3463.
8. Фишер В.Р., Насонова Т.А., Якубов К.М. и др. // *Журн. неорган. химии.* 1990. Т. 35. № 9. С. 2279.
9. Julio P.D., Teresm D.S. // *Polyhedron.* 1991. V. 10. № 6. P. 575.
10. Gao S.L., Ji M., Chen S.P. *et al.* // *Acta Chimica Sinica (in China).* 2001. V. 59. № 6. P. 931.
11. Liu J.R., Yang X.W., Hou Y.D. *et al.* // *Thermochim. Acta.* 1999. V. 329. P. 123.
12. Yang X.F., Yang X.W., Sun L.Z. // *J. Chinese Univ.* 1986. V. 7. № 4. P. 363.
13. Wagman D.D., Evans W.H., Pariker V.B. *et al.* // *The NBS of Chemical Thermodynamic Properties.* Beijing: Chinese Standards Press, 1998.

## МОДЕЛЬ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

© 2003 г. В. И. Быков\*, С. Б. Цыбенова\*\*

\*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт вычислительного моделирования, Красноярск,

\*\*Красноярский государственный технический университет

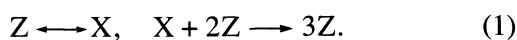
Поступила в редакцию 14.06.2002 г.

Предложены две достаточно простые термокинетические модели, в которых кинетическая подсистема является автокаталитическим триггером или осциллятором. Проведен параметрический анализ этих моделей, позволивший выделить для некоторых параметров интервалы их изменения, в которых существуют критические эффекты. Специально выделены случаи возникновения незатухающих периодических и аperiodических колебаний в системе.

Известно, что гетерогенные каталитические реакции могут осуществляться со значительными тепловыми эффектами [1–6]. В связи с этим исследование динамических и нелинейных свойств процессов на поверхности катализатора должно проводиться с учетом изменения ее температуры в ходе реакции. При этом даже в предположении идеального смешения сочетание нелинейностей температурной и кинетической зависимостей может привести к существенному усложнению наблюдаемой динамики процесса. Например, если кинетическая подсистема допускает множественность стационарных состояний, то учет изменения температуры может привести к автоколебаниям; если же кинетическая подсистема является осциллятором, то система в целом может демонстрировать достаточно сложные аperiodические режимы.

В данной работе впервые предложены две достаточно простые термокинетические модели, в которых кинетическая подсистема является автокаталитическим триггером или осциллятором.

Рассмотрим автокаталитическую схему превращений на поверхности катализатора



Здесь  $Z$  – активное место на поверхности катализатора,  $X$  – интермедиат. Схеме (1) отвечает термокинетическая модель:

$$\rho C_p s_k \frac{dT}{dt} = s_k \sum_i \Delta H_i w_i(x, T) + \alpha(T_0 - T), \quad (2)$$

$$dx/dt = w_1(x, T) - w_{-1}(x, T) - w_2(x, T), \quad (3)$$

где

$$w_1(x, T) = k_1(T)(1 - x),$$

$$w_{-1}(x, T) = k_{-1}(T)x,$$

$$w_2(x, T) = k_2(T)x(1 - x)^2,$$

$$k_i(T) = k_i^0 \exp(-E_i/RT),$$

$k_i$  – константы скоростей реакций (1),  $E_i$  – энергии активации,  $k_i^0$  – предэкспоненты,  $\Delta H_i$  – тепловые эффекты реакций,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\alpha$  – коэффициент теплопередачи от поверхности катализатора в газовую фазу,  $T_0$  – температура газовой фазы,  $T$  – температура поверхности катализатора;  $x$  – степень покрытия поверхности веществом  $X$ ;  $\rho$ ,  $C_p$  и  $s_k$  – плотность, теплоемкость и площадь каталитической поверхности соответственно.

Вводя безразмерные переменные и параметры [7, 8] и для простоты предполагая зависимость от температуры только  $k_{-1}$  ( $E_1 = E_2 = 0$ ,  $\Delta H_1 = \Delta H_2 = 0$ ,  $E_{-1} \neq 0$ ,  $\Delta H_{-1} \neq 0$ ), систему (2), (3) запишем в виде

$$dy/d\tau = \beta f(y)x + s(1 - y), \quad (4)$$

$$dx/d\tau = k_1 z - f(y)x - k_2 x z^2, \quad (5)$$

где  $z = 1 - x$ ,  $f(y) = Da \exp[\gamma(1 - 1/y)]$ ;  $x$ ,  $y$  – безразмерные концентрация и температура соответственно;  $\beta$ ,  $s$ ,  $Da$ ,  $\gamma$  – безразмерные параметры,  $\tau$  – безразмерное время. Стационарные состояния динамической системы (4), (5) определяются из соотношений

$$\beta f(y)x + s(1 - y) = 0,$$

$$k_1 z - f(y)x - k_2 x z^2 = 0,$$

откуда получаем уравнение стационарности

$$\beta Da \exp[\gamma(1 - 1/y(x))]x + s[1 - y(x)] = 0, \quad (6)$$

где



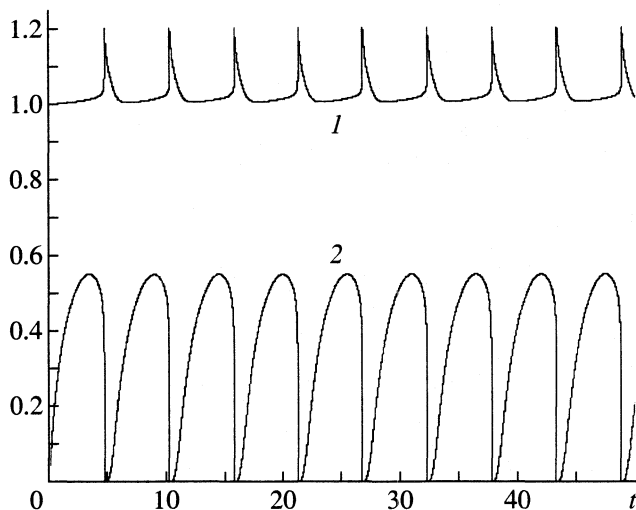


Рис. 1. Временные зависимости решений системы (4), (5) при  $\gamma = 75$ ,  $s = 4$ ,  $Da = 0.1$ ,  $\beta = 0.4$ ,  $k_1 = 0.6$ ,  $k_2 = 1$ ; 1 –  $y(t)$ , 2 –  $x(t)$ .

$$y(x) = 1 + \frac{\beta}{s}(k_1 - k_2x(1-x))(1-x).$$

Из уравнения (6) в явном виде можно получить параметрические зависимости, например,

$$Da = \frac{s}{\beta}[y(x) - 1]x^{-1} \exp[-\gamma(1 - 1/y(x))]. \quad (7)$$

На основе (7) и техники параметрического анализа, развитой в [9–11], для системы (4), (5) можно построить области параметров, где существует множественность стационарных состояний и автоколебания. Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 1. При варьировании  $s$  в интервале (3.25, 4.29) в системе существуют автоколебания с достаточно большой амплитудой по концентрации  $x$ . Особенность термокинетической модели (4), (5) состоит в том, что ее кинетическая подсистема (4) при постоянной температуре  $y = \text{const}$  допускает лишь множественность стационарных состояний. При совместном изменении концентрации и температуры сочетание кинетической и температурной нелинейностей приводит к появлению нового качества – автоколебаний.

Рассмотрим еще одну модификацию модели (2), (3), предполагая температурную зависимость лишь  $k_2$  ( $E_1 = E_{-1} = 0$ ,  $\Delta H_1 = \Delta H_{-1} = 0$ ,  $E_2 \neq 0$ ,  $\Delta H_2 \neq 0$ ). Соответствующая безразмерная модель имеет вид:

$$dy/d\tau = \beta f(y)xz^2 + s(1 - y), \quad (8)$$

$$dx/d\tau = k_1z - k_{-1}x - f(y)xz^2, \quad (9)$$

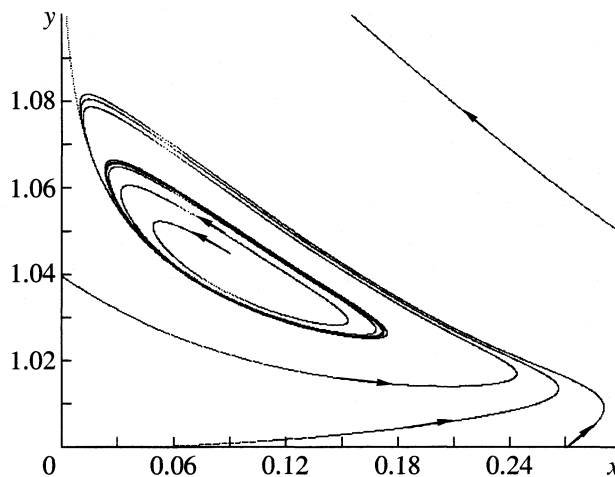


Рис. 2. Фазовый портрет системы (8), (9) с устойчивым предельным циклом.  $\gamma = 65$ ,  $s = 4.5$ ,  $Da = 0.5$ ,  $\beta = 0.395$ ,  $k_1 = 0.6$ ,  $k_{-1} = 1$ .

Аналогично (7) для системы (8), (9) можно в явном виде записать некоторые зависимости стационарных состояний от параметров, например,

$$Da = \frac{s}{p}[y(x) - 1] \times \quad (10)$$

$$\times \exp[-\gamma(1 - 1/y(x))]/[x(1-x)^2],$$

где

$$y(x) = 1 + \frac{\beta}{s}[k_1(1-x) - k_{-1}x].$$

Использование процедуры параметрического анализа на основе (10) позволяет получить основные бифуркационные кривые – кривые кратности и нейтральности стационарных состояний. Один из фазовых портретов системы (8), (9) показан на рис. 2. Расчеты позволяют установить интервал изменения параметров, при которых существуют автоколебания. Например, при  $\beta \in (0.374, 0.411)$  система имеет предельные циклы. Сравнение термокинетического осциллятора (8), (9) с аналогичной моделью (4), (5) показывает, что характер температурных зависимостей констант скорости реакций (1) и соответствующих тепловых эффектов существенно влияет на условия возникновения критических явлений в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Одна из особенностей предложенных моделей термокинетических осцилляторов заключается в том, что кинетическая подсистема является триггером, поэтому множественность стационарных состояний может наблюдаться при любых достаточно больших интенсивностях теплообмена газа с поверхностью.

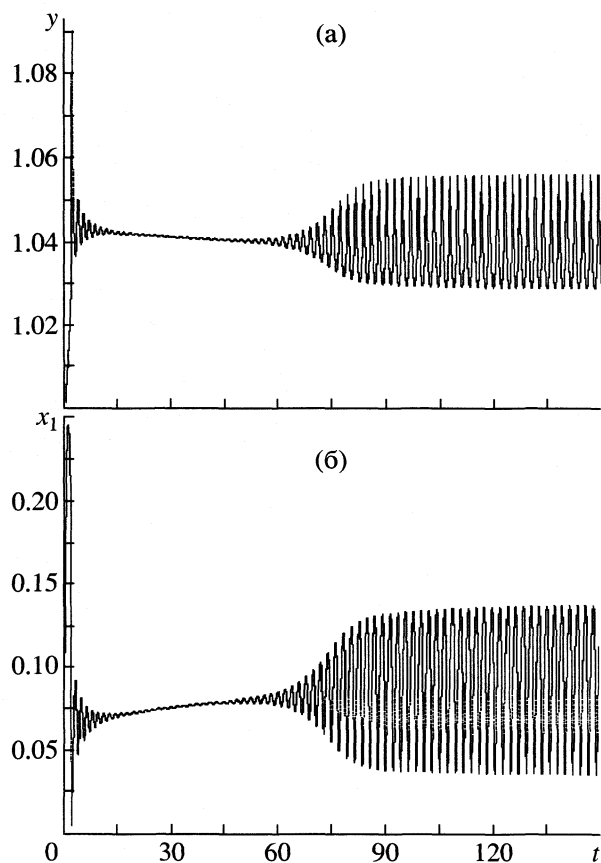
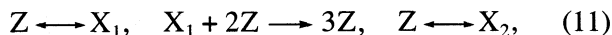


Рис. 3. Временные зависимости решений системы (12)–(14) при  $\gamma = 65$ ,  $s = 4.5$ ,  $Da = 0.56$ ,  $\beta = 0.4$ ,  $k_1 = 0.6$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_3 = 0.001$ ,  $k_{-3} = 0.03$ ; а –  $y(t)$ ; б –  $x_1(t)$ .

Дополним схему реакции (1) так называемой буферной стадией:



где  $X_1$  и  $X_2$  – промежуточные вещества на поверхности катализатора  $Z$ . Как известно [3], кинетическая модель, отвечающая автокаталитической схеме превращений (11) является простейшим автокаталитическим осциллятором – системой, допускающей автоколебательные режимы. Как и выше, дополним соответствующую (11) кинетическую модель уравнением теплового баланса и рассмотрим полученную систему в безразмерном виде:

$$dy/d\tau = \beta f(y)x_1z^2 + s(1-y), \quad (12)$$

$$dx_1/d\tau = k_1z - k_{-1}x_1 - f(y)x_1z^2, \quad (13)$$

$$dx_2/d\tau = k_3z - k_{-3}x_2, \quad (14)$$

где  $z = 1 - x_1 - x_2$ ;  $x_1$ ,  $x_2$  и  $y$  – безразмерные концентрации и температура. Из условий стационарности для системы (12)–(14) аналогично (7), (10) мож-

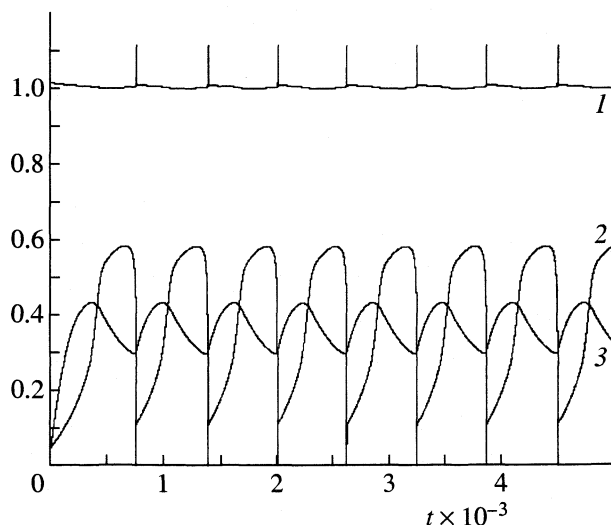


Рис. 4. Осцилляции в системе (12)–(14) при  $\gamma = 65$ ,  $s = 4.5$ ,  $Da = 1$ ,  $\beta = 0.6$ ,  $k_1 = 0.12$ ,  $k_{-1} = 0.01$ ,  $k_3 = 0.0032$ ,  $k_{-3} = 0.002$ ; 1 –  $y(t)$ , 2 –  $x_1(t)$ , 3 –  $x_2(t)$ .

но получить явные выражения для параметрической зависимости:

$$Da = \frac{s}{\beta} [y(x_1) - 1] \times \quad (15)$$

$$\times \exp[-\gamma(1 - 1/y(x))]/[(1 - \alpha)^2 x_1(1 - x_1)^2],$$

где

$$y(x_1) = 1 + \frac{\beta}{s} [k_1(1 - \alpha)(1 - x_1) - k_{-1}x_1],$$

$$\alpha = k_3/(k_3 + k_{-3}), \quad x_2 = \alpha(1 - x_1), \quad z = (1 - \alpha)(1 - x_1).$$

Как и выше, знание явного вида параметрической зависимости (15) позволяет в рамках процедуры параметрического анализа модели (12)–(14) относительно легко построить бифуркационные кривые, определяющие множественность стационарных состояний, их устойчивость и условия существования автоколебаний. Примеры численного построения решений термокинетического осциллятора (12)–(14) и его параметрического анализа даны на рис. 3. Интересно отметить два типа термокинетических осцилляций на рис. 3, 4. В первом случае автоколебания возникают при наборе параметров, обеспечивающих осцилляции, как и в предыдущих примерах, в фазовой плоскости концентрация–температура  $(x, y)$ . Здесь возможен так называемый индукционный период возникновения колебаний. Система выходит на стабильные колебания немонотонным образом. Такие осцилляции наблюдаются при изменении параметра  $Da$  в интервале (0.4975, 0.568).

Во втором случае осциллирующей подсистемой является пара фазовых переменных концентрация–концентрация  $(x_1, x_2)$ . Отметим, что темпе-

ратура содержит медленный участок изменения и очень быстрый (вспышка на поверхности катализатора). Как показывают расчеты, незатухающие колебания существуют при  $Da \in (0.745, 1.15)$ . Разделение времен кинетической составляющей (быстрые переменные) и температуры (медленная переменная), как показано в [12–14], потенциально содержит возможность существования колебательных режимов не только с четко определенным периодом, но и незатухающих апериодических осцилляций. В таких нелинейных системах в трехмерном фазовом пространстве существования сложной динамики возможно за счет сочетания двух масштабов времени и взаимодействия нелинейных процессов в их подсистемах.

Таким образом, сочетание кинетической и температурной нелинейностей может привести к существенному усложнению динамики каталитической системы. Так, если в кинетической подсистеме существует множественность стационарных состояний, то изменение температуры может привести к автоколебаниям либо (при трех степенях свободы) и к сложной динамике. Приведенные математические модели являются в определенном смысле простейшими, они минимальны как по нелинейности, так и по размерности фазового пространства. В термокинетических осцилляторах типа (4), (5) и (12)–(14) нелинейность кинетической составляющей равна трем ( $xz^2$ ), а температурная зависимость традиционно экспоненциальная  $\exp[\gamma(1 - 1/y)]$ . Как показывают наши исследования, предложенные модели могут быть взяты в качестве базовых при описании и интерпретации сложной динамики термокинетических процессов на поверхности катализатора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быков В.И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 2712.
2. Slinko M.M., Jaeger N.I. Oscillating heterogeneous catalytic systems. Amsterdam: Elsevier Sci. B.V., 1994. 380 p.
3. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: Наука, 1988. 264 с.
4. Yablonski G.S., Bykov V.I., Gorban A.N., Elokhin V.I. Kinetic models of catalytic reactions. Amsterdam: Elsevier, 1991. 400 p.
5. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с.
6. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.
7. Bykov V.I., Pushkareva T.P. // React. Kinet. Catal. Lett. 1994. V. 52. № 1. P. 87.
8. Bykov V.I., Pushkareva T.P. // Ibid. 1995. V. 54. № 1. P. 145.
9. Быков В.И., Цыбенова С.Б. // Докл. АН. 2000. Т. 374. № 5. С. 640.
10. Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М.Г. // Там же. 2001. Т. 378. № 2. С. 214.
11. Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М.Г. // Там же. 2001. Т. 378. № 3. С. 355.
12. Чумаков Г.А., Слинько М.Г., Беляев В.Д. // Там же. 1980. Т. 253. № 3. С. 653.
13. Чумаков Г.А., Слинько М.Г. // Там же. 1982. Т. 266. № 5. С. 1194.
14. Chumakov G.A., Chumakova N.A. // Abstr. XV Int. Conf. on Chem. Reactors. CHEMREACTOR-15. (Helsinki, June 5–8, 2001). Novosibirsk: Boreskov Inst. Catal., 2001. P. 75.

**КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ОЛИГОМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТА,  
2-трет-БУТИЛПЕРОКСИ-2-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-3-ИНА,  
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА**

© 2003 г. В. Н. Кисленко, Р. М. Верлинская  
Национальный университет “Львовская политехника”

Поступила в редакцию 29.07.2002 г.

Исследована кинетика растворения меди в водном растворе поверхностно-активного соолигомера винилацетата, 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ина, малеинового ангидрида и N-винилпирролидона с мольным соотношением мономеров 0.4 : 0.1 : 0.1 : 0.4. Установлено, что скорость растворения меди в растворе олигопероксида увеличивается с ростом концентрации олигопероксида в растворе до 3 г/л, а в дальнейшем остается практически постоянной. Изучена адсорбция олигопероксида из водного раствора на поверхности меди и показано, что изотерма адсорбции имеет ступенчатый характер: при равновесной концентрации олигопероксида в растворе ниже 0.5 г/л его адсорбция протекает в виде отдельных макромолекул; в области концентраций 0.5–3.3 г/л образуются ассоциаты макромолекул (значительно увеличивающие адсорбцию олигопероксида на поверхности меди); при более высоких концентрациях образуются мицеллоподобные структуры. Обнаружена корреляция между скоростью растворения меди и массой олигопероксида, адсорбированного на единице площади поверхности меди.

Использование поверхностно-активных гетерофункциональных олигопероксидов в эмульсионной полимеризации виниловых мономеров позволяет получать полимерные дисперсии с узким молекулярно-массовым распределением полимера [1, 2]. Образование комплексов гетерофункциональных олигопероксидов с ионами металлов переменной валентности приводит к значительному снижению энергии активации распада пероксидных групп олигомера и полимеризации мономеров, инициированной такими системами [3]. Полученные полимерные дисперсии могут быть использованы для формирования покрытий на поверхности металлов и синтеза стабильных металлополимерных дисперсий [4] для производства электропроводящих пленок. В связи с этим представляет интерес исследование процессов на поверхности металла в контакте с раствором поверхностно-активных гетерофункциональных олигопероксидов.

В данной работе исследованы кинетика растворения меди в водном растворе олигопероксида, содержащего карбоксильные и пероксидные группы, и адсорбция олигопероксида на поверхности меди из его водного раствора.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали медную пластинку и порошок меди, полученный электролитически, с чистотой 99.9%. Медную пластинку и порошок меди промывали ацетоном для удаления

органических примесей и обрабатывали соляной кислотой для удаления оксидной пленки, после этого промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы с раствором нитрата серебра. Средний диаметр частиц порошка меди составлял  $3 \times 10^{-6}$  м. Образец олигопероксида любезно предоставлен А.С. Заиченко (НИЛ-7 Национального университета “Львовская политехника”). Олигопероксид представляет собой сополимер винилацетата, 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ина, малеинового ангидрида и N-винилпирролидона с мольным соотношением мономеров 0.4 : 0.1 : 0.1 : 0.4 соответственно. Характеристическая вязкость олигомера в ацетоне при 25°C составляла 0.09. Олигопероксид хорошо растворим в воде при низких его концентрациях и образует дисперсию при высоких. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов, измеренного методом отрыва кольца, от концентрации олигопероксида представлена на рис. 1. Критическая концентрация мицеллообразования олигопероксида составляет 3.3 г/л.

Кинетику растворения меди в водном растворе олигопероксида изучали при постоянном вращении медной пластинки общей площадью 65 см<sup>2</sup> в растворе олигопероксида объемом более 300 см<sup>3</sup> при 70°C. Из раствора над пластинкой отбирали пробы во времени с помощью мерной пипетки и прибавляли к ним определенный объем концентрированного раствора аммиака для образования окрашенного комплекса меди. Концентрацию ио-

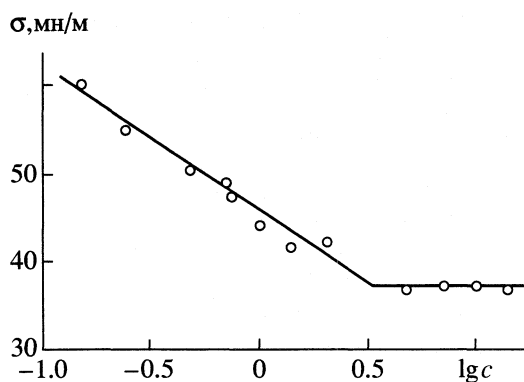


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения раствора олигопероксида от логарифма его начальной концентрации в водном растворе (г/л).

нов меди в отобранных пробах раствора определяли спектрофотометрически при длине волны 448 нм, соответствующей максимуму поглощения комплекса меди с аммиаком.

Количество меди, растворенной при взаимодействии медной пластинки с олигопероксидом до отбора пробы, рассчитывали по формуле:

$$v(\text{Cu})_i = c_i V_{pi}/(1000M) + \sum_{i=1}^n c_i V_{ni}/(1000M), \quad (1)$$

где  $c_i$  – концентрация ионов меди в растворе до отбора пробы в г/л,  $V_{pi}$  – объем раствора в реакторе над медной пластинкой после отбора пробы,  $M = 63.5$  – атомная масса меди,  $V_{ni}$  – объем раствора в пробе для анализа,  $i$  – номер пробы.

Для исследования адсорбции олигопероксида из водного раствора на порошке меди определенный объем раствора олигопероксида заданной концентрации смешивали с определенным объемом дисперсии меди в воде, и смесь выдерживали при постоянном перемешивании в течение 0.5 ч при 70°C. Дисперсию центрифугировали в течение 15 мин при 8000 с<sup>-1</sup>, и равновесную концентрацию олигопероксида в центрифугате определяли потенциометрическим титрованием 0.01 н. раствором гидроксида калия. Концентрацию адсорбированного олигопероксида рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций олигопероксида. Предварительными исследованиями было показано, что адсорбционное равновесие достигается в течение 5–15 мин от начала процесса в зависимости от начальной концентрации олигопероксида в растворе. Концентрация ионов меди в растворе олигомера после центрифугирования во всех случаях не превышала порога чувствительности метода.

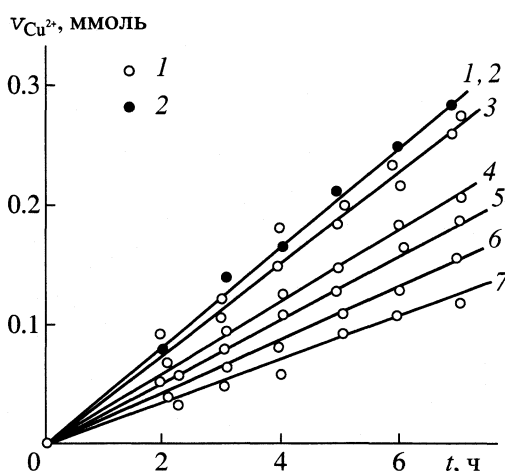


Рис. 2. Кинетические кривые растворения меди в водном растворе олигопероксида при 70°C и начальной концентрации олигопероксида 15.0 (1), 7.5 (2), 2.5 (3), 1.25 (4), 0.63 (5), 0.75 (6) и 0.25 г/л (7).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительными исследованиями было установлено, что при выдерживании медной пластинки в 3%-ном растворе уксусной или полиакриловой кислоты в отсутствие пероксидов в течение 8 ч в условиях эксперимента концентрация ионов меди в растворе значительно меньше порога чувствительности метода определения. Растворение меди в водном растворе кислот протекает лишь в присутствии пероксидов в результате окисления поверхности медной пластинки активным кислородом и растворения образовавшегося оксида меди кислотами. На возможность окисления меди трет-бутильными пероксидными группами олигомера указывает тот факт, что в присутствии ионов меди энергия активации распада пероксидных групп олигомера значительно снижается [3].

Количество ионов меди в водном растворе олигопероксида над медной пластинкой линейно увеличивается во времени на начальной стадии процесса (рис. 2), достигая максимума в течение суток при низких начальных концентрациях олигомера в растворе. Увеличение начальной концентрации олигопероксида в растворе до 3 г/л приводит к росту скорости процесса (рис. 3, кривая 1). При более высоких начальных концентрациях олигомера скорость растворения меди остается практически постоянной. Такой характер зависимости скорости процесса от концентрации олигопероксида в растворе может быть связан с изменением величины адсорбции олигопероксида на поверхности меди и соответственно с изменением концентрации пероксидных и карбоксильных групп в адсорбционном слое.

Исследование адсорбции олигопероксида из водного раствора на порошке меди показало, что

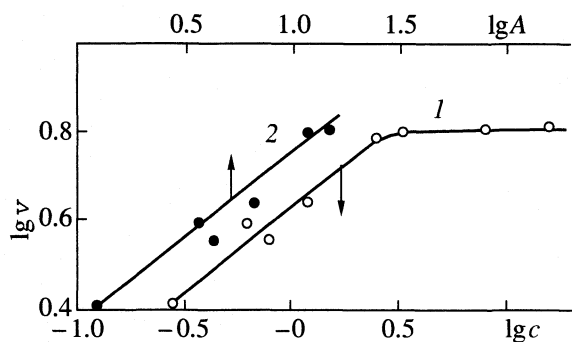


Рис. 3. Зависимости логарифма скорости растворения меди (ммоль/(ч м<sup>2</sup>)) от логарифма начальной концентрации олигопероксида в растворе (г/л) (1) и логарифма массы олигопероксида, адсорбированного на единице площади поверхности меди (г/м<sup>2</sup>) (2).

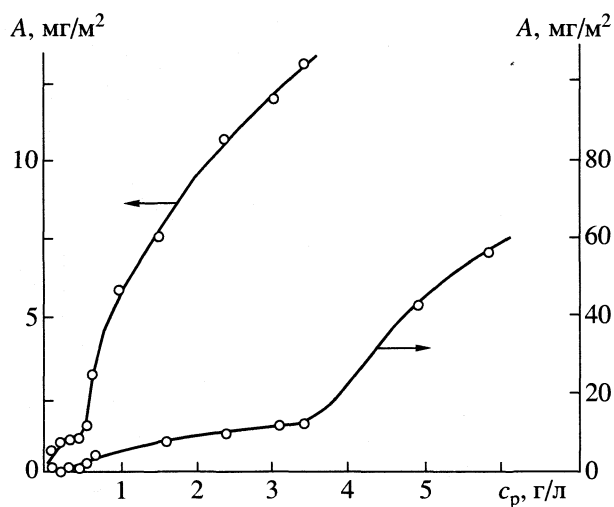


Рис. 4. Изотерма адсорбции олигопероксида из водного раствора на поверхности меди.

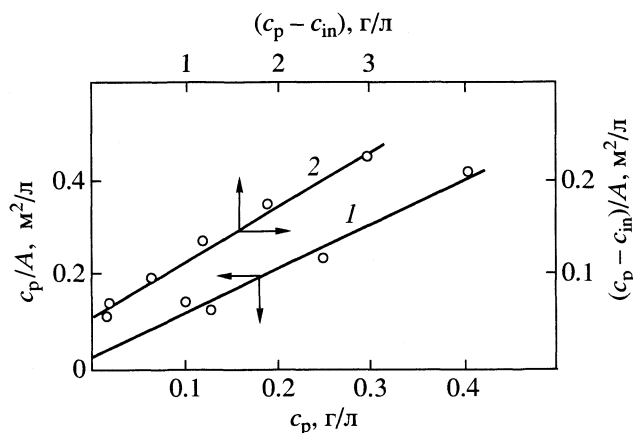


Рис. 5. Анаморфозы первой (1) и второй (2) ступеней изотермы адсорбции олигопероксида на поверхности меди в координатах уравнения (2).

изотерма адсорбции имеет ступенчатый характер (рис. 4). Изотермы адсорбции подобного типа были получены при адсорбции олеата натрия на монтмориллоните из водной дисперсии [5]. Первая ступень на изотерме адсорбции наблюдается при равновесных концентрациях олигопероксида в растворе ниже 0.5 г/л и, очевидно, связана с существованием адсорбционного равновесия между отдельными макромолекулами, адсорбированными на поверхности меди, и в растворе. Такое предположение подтверждается исследованием размеров частиц олигомера 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ина с малеиновым ангидридом в водном растворе методом светорассеяния [6]. Радиус частиц олигомера в растворе с концентрацией ниже 0.5 г/л составлял 7.2 и 9.5 нм при значениях pH, равном 6 и 10 соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации олигопероксида в растворе приводило к росту радиуса частиц, очевидно, вследствие ассоциации нескольких макромолекул, достигая 100 нм при концентрации олигомера в растворе 28.85 г/л. Кроме этого, наблюдается линейная зависимость поверхностного натяжения раствора олигопероксида от логарифма его концентрации в области концентраций олигомера ниже 0.5 г/л.

Вторая ступень на изотерме адсорбции олигопероксида на порошке меди расположена в области равновесных концентраций олигопероксида от 0.5 до 3.4 г/л (рис. 4) и, очевидно, связана с адсорбцией ассоциатов макромолекул из водного раствора. Зависимость поверхностного натяжения раствора олигомера от его концентрации в этом диапазоне концентраций описывается кривой с насыщением, а критическая концентрация мицеллообразования олигопероксида равна 3.3 г/л. Следует отметить, что концентрация карбоксильных и пероксидных групп олигомера в адсорбционном слое значительно увеличивается, о чем свидетельствует рост скорости растворения меди при увеличении концентрации олигопероксида в растворе до 3 г/л (рис. 3).

Резкое увеличение адсорбции олигопероксида при равновесной концентрации выше 3.4 г/л связано с образованием мицеллоподобных структур олигомера и их адсорбцией на поверхности меди (рис. 4). Концентрация карбоксильных и пероксидных групп олигомера в адсорбционном слое, очевидно, остается практически постоянной, так как скорость растворения меди в данном диапазоне концентраций практически не изменяется с увеличением количества адсорбированного олигомера. Рост адсорбции, очевидно, связан лишь с увеличением толщин адсорбционного слоя.

Можно полагать, что скорость растворения меди в водном растворе олигопероксида ограничена скоростью окисления меди пероксидными группами олигомера и образованием солей меди с кар-

боксильными группами. Скорость лимитирующего процесса зависит от концентрации этих функциональных групп в адсорбционном слое и соответственно массы адсорбированного олигопероксида на единице площади поверхности меди. Изотерму адсорбции на каждой ступени можно линеаризовать уравнением:

$$(c_p - c_{in})/A = k_2/(k_1 A_m) + 1/A_m(c_p - c_{in}), \quad (2)$$

где  $A$  – масса адсорбированного олигопероксида на единице площади поверхности меди,  $c_p$  – равновесная концентрация олигомера в растворе,  $c_{in}$  – концентрация олигопероксида при которой равновесная концентрация адсорбирующихся частиц равна нулю (для первого участка изотермы адсорбции  $c_{in} = 0$ , для второго –  $c_{in} \approx 0.5$ ),  $A_m$  – максимальная адсорбция олигопероксида на данном участке изотермы адсорбции,  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости адсорбции и десорбции на данном участке изотермы адсорбции.

Как видно из рис. 5, экспериментальные данные по адсорбции олигопероксида на поверхности меди на каждом участке изотермы адсорбции хорошо ложатся на прямые в координатах уравнения (2). Рассчитанные коэффициенты корреляции и константы приведены в таблице.

Преобразованием выражения (2) получено уравнение, позволившее рассчитать массу адсорбированного олигомера при заданной его концентрации в растворе:

$$A = (c_p - c_{in})/[k_2/(k_1 A_m) + 1/A_m(c_p - c_{in})]. \quad (3)$$

Полагая, что масса адсорбированного на медной пластинке олигопероксида значительно меньше его массы в растворе над пластинкой, можно принять, что равновесная концентрация олигопероксида равна его начальной концентрации в растворе. Рассчитанные величины адсорбции олигопероксида позволили получить зависимость скорости растворения меди в водном растворе олигопероксида от его массы, адсорбированной на единице

Коэффициенты корреляции и константы уравнения (2)

Участок изотермы	$R$	$A_m$	$k_2/k_1$	$c_{in}$
1	0.969	$1.1 \pm 0.4$	$0.027 \pm 0.005$	0
2	0.976	$16 \pm 2$	$0.84 \pm 0.04$	0.455

площади поверхности меди на первом и втором участках изотермы адсорбции.

Как видно из рис. 3 (кривая 2), экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую в координатах уравнения

$$\lg v = B + n \lg A. \quad (4)$$

Коэффициент корреляции прямой равен 0.938, а величина  $n = 0.4 \pm 0.2$ . Следует отметить, что ошибка эксперимента при определении скорости растворения меди в растворе олигопероксида оказалась достаточно большой. Это не позволило выявить ступенчатый характер изменения скорости растворения меди, характерный для адсорбции олигопероксида на порошке оксида меди.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaichenko A.S., Voronov S.A., Kuzayev A.I. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 70. P. 2449.
2. Zaichenko A.S., Voronov S.A., Shevchuk O.M. et al. // Ibid. 1997. V. 67. P. 1061.
3. Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz M. et al. // J. Polym. Sci. Pt. A. 2000. V. 38. P. 516.
4. Zaichenko O.S., Shevchuk O.M., Voronov S.A., Sidorenko A.S. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 5707.
5. Верлинская Р.М., Тарасевич Ю.И., Черняк Б.И. и др. // Химия и технология воды. 1983. Т. 5. № 2. С. 169.
6. Pich A.Z. Application of polymeric inisurfs in heterophase polymerization for creation of particles with reactive surface: Dissertation for obtaining doctor rer. nat. Dresden University of Technology, 2001.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ НЕКОТОРЫХ СЕЛЕНИТОВ  
В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

© 2003 г. Л. Т. Влаев, С. Д. Гениева, Г. Г. Господинов

Университет им. Проф. д-р Ас. Златарова, Бургас, Болгария

E-mail: vlaev@btu.bg

Поступила в редакцию 12.08.2002 г.

Исследована кинетика дегидратации  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в неизотермическом режиме на дериватографе. Использована математическая процедура методов Горвитца–Метцгера и Коутса–Редферна. Сопоставлены значения энергии активации, частотного фактора, изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса образования активированного комплекса из реагента.

Известно, что кинетика дегидратации и разложения твердых веществ изучается в изотермических или неизотермических [1–4] условиях нагревания. Первый способ весьма трудоемкий и длительный и поэтому применяется реже. Второй способ связан с применением дифференциально-термического анализа при линейном повышении температуры дериватографа. Неизотермический метод определения кинетических параметров имеет ряд преимуществ перед обычным изотермическим методом – легкость получения кинетических констант, возможность их определения во всем температурном интервале дегидратации и диссоциации, возможность вычисления всех кинетических параметров по одной кривой ТГ (одному опыту).

Математический аппарат и вычислительные процедуры для определения значения кинетических параметров топохимических реакций был разработан рядом авторов [5–17]. Кинетические уравнения, которые используются для этой цели, бывают дифференциальные, интегральные и аппроксимационные [18–25]. Все они позволяют определить основные кинетические параметры процессов, учитывая специфику их протекания. В обзорах по неизотермической кинетике [19, 26, 27] проведено сопоставление кинетических уравнений и методов, использованных для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции разложения твердых веществ. Показано, что методы Горвитца–Метцгера [8] и Коутса–Редферна [9] отличаются своей надежностью и простотой. Оба метода были успешно использованы для исследования кинетики дегидратации и термического разложения различных солей и минералов [28–38].

В литературе имеется значительное число публикаций относительно синтеза, структуры и свойств  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  [39–41],  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [42–44],

$\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [45–48] и  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [49–52], но отсутствуют данные о кинетике дегидратации этих соединений, как в изотермическом, так и в неизотермическом режиме [53]. При осаждении селенитов при комнатной температуре получают высшие кристаллогидраты ( $\text{MeSeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  где  $x \geq 2$ ). Низшие кристаллогидраты ( $x \leq 1$ ) получают при гидротермальной обработке или в специальных условиях [47, 51, 53]. Поэтому термическая стабильность и кинетика дегидратации высших кристаллогидратов являются очень важными их характеристиками.

Цель настоящей работы – изучение кинетики неизотермической дегидратации некоторых высших кристаллогидратов селенитов дериватографическим методом с использованием уравнений Горвитца–Метцгера и Коутса–Редферна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики получения  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  описаны в [54],  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в [46], а  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в [51]. Образцы идентифицировали методами химического, рентгенографического, термического анализа и инфракрасной спектроскопии. Термическую дегидратацию образцов проводили на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей (МОМ, Венгрия) при повышении температуры до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью 10 К/мин. Образцы (100 мг) нагревали на воздухе при атмосферном давлении в корундовом тигле. Эталонном служил прокаленный до  $1100^\circ\text{C}$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Чувствительность методов ДТА – 1/5, ДТГ – 1/15 и ТГ – 1 мг.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Дегидратация кристаллогидратов относится к твердофазным процессам типа:





кинетика которых описывается различными уравнениями, учитывающими особенности механизма протекания реакции. Скорость реакции можно выразить через степень превращения  $\alpha$  (отношение изменения массы к моменту времени  $\tau$  к общему изменению массы в конце дегидратации) и зависимостью от температуры:

$$d\alpha/d\tau = k(T)f(\alpha). \quad (1)$$

Так как температурная зависимость константы скорости процесса  $k$  выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная и  $T$  – абсолютная температура, можно записать:

$$d\alpha/d\tau = A \exp(-E/RT)f(\alpha). \quad (3)$$

При повышении температуры с постоянной скоростью:

$$dT/d\tau = q = \text{const} \quad (4)$$

получаем

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} \exp(-E/RT)f(\alpha). \quad (5)$$

Явный вид функции  $f(\alpha)$  зависит от механизма реакции и в общем случае от протекания химической реакции  $n$ -го порядка. Когда

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad (6)$$

можно записать фундаментальное уравнение неизотермической кинетики:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{q} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (7)$$

Интегрирование этого уравнения можно провести различными способами. Мы использовали аппроксимационный метод Горювита–Метцгера [8] для которого при  $n \neq 1$  получается следующее линейное уравнение:

$$\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \right] = \frac{E\Theta}{RT_s^2}, \quad (8)$$

а при  $n = 1$  соответственно:

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha} \right) = \frac{E\Theta}{RT_s^2}, \quad (9)$$

где  $T_s$  – так называемая опорная температура, соответствующая температуре экстремума ДТГ-кривой;  $\Theta$  – условная температура:

$$\Theta = T - T_s. \quad (10)$$

Из наклона прямых (уравнения (8), (9)) можно определить значения энергии активации процесса, а предэкспоненциальный множитель  $A$  вычисляется по уравнению

$$A = \frac{qE}{RT_s^2 \exp(-E/RT_s)}. \quad (11)$$

Значение формального порядка реакции можно определить, либо варьируя значение  $n$  в уравнении (8) до тех пор, пока получим уравнение прямой линии максимальной корреляции ( $R^2 = \text{max}$ ), либо проведя итерации соотношения [8]:

$$c_s = n^{(1/1-n)}, \quad (12)$$

где  $c_s$  – доля неразложившегося реагента, которая рассчитывается из экспериментальной ТГ-кривой при  $T = T_s$ .

Вторая вычислительная процедура заключалась в использовании интегрального метода Коутса–Редферна [9], дающего при  $n \neq 1$  следующее выражение:

$$\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] = \ln \frac{AR}{qE} - \frac{E}{RT}, \quad (13)$$

а при  $n = 1$  соответственно

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{qE} - \frac{E}{RT}. \quad (14)$$

Из наклона прямых вычисляется значение энергии активации, а из отрезка на оси ординат – предэкспоненциальный множитель  $A$ . Варьируя значением  $n$ , можно найти то уравнение прямой, которое в максимальной степени коррелирует с экспериментальными данными.

Пользуясь уравнением Эйринга из теории переходного состояния (активного комплекса) [20–22, 55–57]:

$$k = \frac{\chi e k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (15)$$

где  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент (для мономолекулярных реакций принимает значение единицы),  $e$  – число Непера,  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $h$  – постоянная Планка, можно вычислить значение изменения энтропии при образовании активного комплекса из реагента. Согласно известным уравнениям термодинамики:

$$\Delta H^\ddagger = E - RT, \quad (16)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \quad (17)$$

можно вычислить значения изменения энтальпии  $\Delta H^\ddagger$  и энергии Гиббса  $\Delta G^\ddagger$  при образовании активного комплекса.

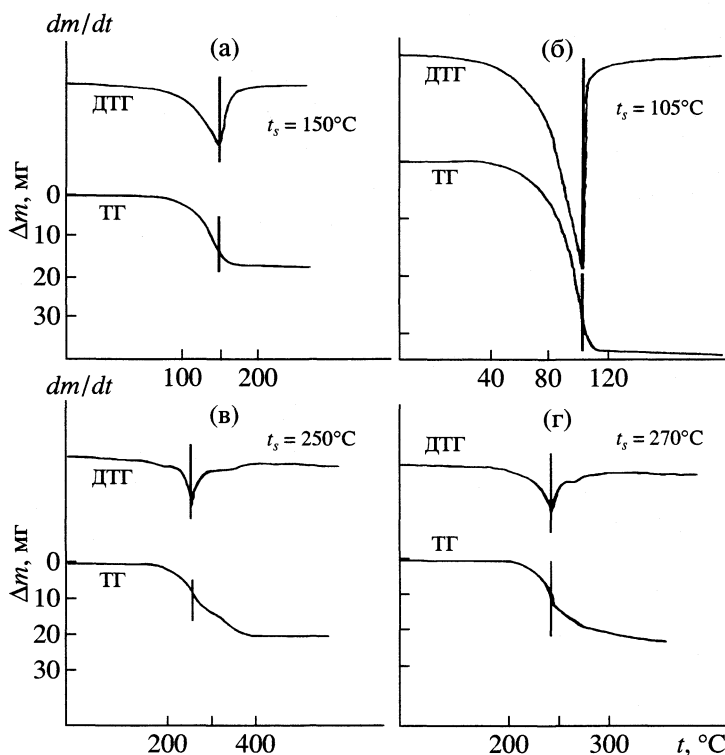


Рис. 1. ТГ- и ДТГ-кривые дегидратации  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (а),  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (б),  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в) и  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (г).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены ТГ–ДТГ кривые исследуемых образцов.

Дериватографические исследования показали, что при нагревании  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  плавится при  $70^\circ\text{C}$  (с образованием светло-желтого раствора  $\text{SeO}_2$  в воде) [54]. Экстремум на ДТГ-кривой находится при  $150^\circ\text{C}$ , а процесс дегидратации заканчивается при  $170^\circ\text{C}$ . При нагревании  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  выше  $40^\circ\text{C}$  начинается выделение воды [54]. Минимум производной  $dm/dT$  наблюдается при  $105^\circ\text{C}$ . Дегидратация происходит без образования промежуточных гидратов и заканчивается при  $110^\circ\text{C}$ . Установлено, что при дегидратации  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  тоже не образуются устойчивых промежуточных гидратов как индивидуальных фаз [46, 47, 51]. Описанные в [47, 51, 53] низшие гидраты ( $\text{MeSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MeSeO}_3 \cdot (1/3)\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) не образуются путем прямой дегидратации дигидратов. Причиной этого является различие “текстуры” высших и низших кристаллогидратов и существенно различные состояния воды в данных соединениях [47]. Продукты, образующиеся после дегидратации, представляют собой рентгенографически аморфные безводные селениты, которые при длительном нагревании при более высокой температуре переходят в кристаллическое состояние [46, 50, 51]. Относительно низкая температура дегидратации  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  показывает, что молекулы воды в пентаги-

драте очень слабо связаны в отличие от дигидратов селенитов кобальта и никеля, для которых экстремум ДТГ-кривой наблюдается соответственно при  $250$  и  $270^\circ\text{C}$ . Различие в ходе ТГ-кривых и температурах экстремума ДТГ-кривых дает основание ожидать различные значения кинетических параметров процесса дегидратации исследуемых селенитов.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты, обработанные в соответствии с вычислительными процедурами методов Горовитца–Метцгера и Коутса–Редферна.

Как видно из рис. 2, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямых, полученных варьированием значения формального порядка  $n$ , так, чтобы получились максимальные коэффициенты линейной регрессии. Чтобы сопоставить результаты обоих методов, в таблице представлены значения коэффициентов корреляции линейной регрессии  $R^2$ , формального порядка  $n$  и температуры, отвечающей экстремальной точке в ходе в ДТГ-кривых. Кроме того представлены полученные значения кинетических параметров, характеризующие процесс дегидратации кристаллогидратов исследуемых селенитов.

Как видно из таблицы, немного более высокие значения  $R^2$  получены методом Горовитца–Метцгера. Порядок реакции увеличивается от 0.85 для  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  до 3.40 для  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Это показывает, что процесс дегидратации становится бо-

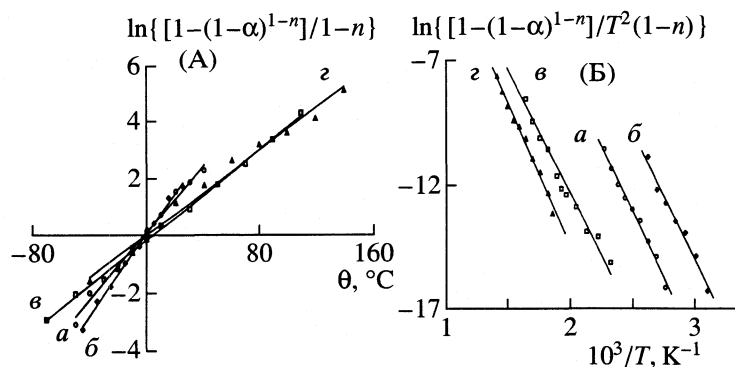


Рис. 2. Применение методов Горовитца–Метцгера (А) и Коутса–Редферна (Б) для обработки кинетики дегидратации селенитов; а–з см. рис. 1.

лее затруднительным. Найденные значения энергии активации меньше 100 кДж/моль, что характерно для дегидратации ряда неорганических соединений [23, 30]. Несмотря на это, наблюдается тенденция увеличения энергии активации и температуры пика ДТГ-кривых от  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Мы предполагаем, что эта тенденция обусловлена различным радиусом катиона селенита и его различной поляризующей

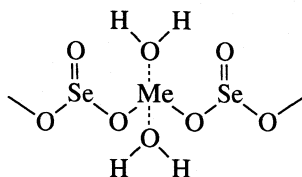
способностью [58, 59]. Чем меньше радиус катиона, тем больше его поляризующая способность. Впервые в [60] была установлена связь между радиусом катиона и значением энергии активации разложения перхлоратов. Наши исследования [61] также показывают такую тенденцию при термическом разложении безводных селенитов. Результаты ИК-спектроскопических исследований ряда селенитов показывают тенденцию измене-

#### Кинетические характеристики неизотермической дегидратации некоторых селенитов

Параметр	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$R^2$	0.9917*	0.9954	0.9982	0.9914
	0.9904**	0.9793	0.9796	0.9886
$n$	1.25	0.85	2.80	3.40
$E$ , кДж/моль	87.77	85.65	90.06	93.56
	85.57	83.19	89.45	96.09
$A \times 10^{-8}$ , мин $^{-1}$	407	4940	3.92	2.53
	272	3080	3.98	5.44
$T_s$ , К	423	378	523	543
$r_{\text{кат}}$ , Å		0.98	0.82	0.78
$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль К)	87.1	65.3	127.4	131.5
	90.4	69.3	127.3	125.2
$P \times 10^7$	283	3850	2.20	1.34
	189	2400	2.23	2.89
$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	84.25	82.51	85.71	88.96
	82.05	80.05	85.08	91.49
$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль	121.08	107.22	152.36	161.69
	120.30	106.25	151.66	161.81

\* Горовитц–Метцгер, \*\* Коутс–Редферн.

ния как валентных колебаний ОН-групп, так и связей  $\text{Me}^{2+}-\text{O}$  в зависимости от природы катиона [62, 63]. Молекулы воды координируются вокруг катиона следующим образом [64]:



Тогда кинетические характеристики процесса дегидратации можно использовать для косвенной оценки энергии связи  $\text{Me}-\text{OH}_2$  [65]. Полученные результаты показывают, что с уменьшением радиуса катиона энергия активации увеличивается. Обратная тенденция наблюдается в изменении предэкспоненциального множителя. Значения  $\sim 10^8$  указывают на то, что реагент может свободно вращаться, в то время как активный комплекс не может, а значения  $\sim 10^{10}$  указывают на то, что не изменяются вращательные состояния активного комплекса и реагента [57]. Значение изменения энтропии активации при образовании активного комплекса из реагента отрицательно. Это указывает на то, что активный комплекс является более “организованным” по сравнению с исходным реагентом. При этом дегидратация селенита никеля сопровождается самым большим уменьшением  $\Delta S^\ddagger$ . Значение стерического фактора  $P = \exp(\Delta S^\ddagger/R)$  во всех случаях значительно меньше единицы, что дает основание отнести реакции дегидратации селенитов к так называемым “медленным” реакциям [56]. Если принять во внимание, что энтальпия сублимации льда имеет значение 52 кДж/моль [65], то тогда различие между найденными значениями  $\Delta H^\ddagger$  и вышеуказанным значением интерпретируется как чистая энергия дегидратации – энергия связи  $\text{Me}-\text{OH}_2$ . Эта разность составляет 30–40 кДж/моль и имеет более высокое значение для  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , так как радиус катиона минимален, а электростатическое притяжение максимально. Найденные значения кинетических характеристик  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  не подчиняются этой закономерности, так как дегидратация происходит в расплаве.

В заключение отметим, что наблюдаемые различия в термической стабильности и скорости дегидратации селенитов обусловлены различиями радиусов и поляризацией катионов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972.
2. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976.
3. Уэндландт У.У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
4. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1989.
5. Van Krevelen D.W., Van Heerden C., Hantgen F.G. // Fuel. 1951. V. 30. P. 251.
6. Freeman E.S., Carrol B. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 394.
7. Doyle C.D. // J. Appl. Polymer. Sci. 1961. V. 5. P. 285.
8. Horowitz H., Metzger G. // Anal. Chem. 1963. V. 35. № 10. P. 1464.
9. Coats A.W., Redfern J.P. // Nature. 1964. V. 201. P. 68.
10. Fuoss R.M., Salyer I.O., Wilson H.S. // J. Polymer Sci. Part A. 1964. V. 2. P. 3147.
11. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38. P. 1881.
12. Reich L. // J. Polymer Sci. Part B. 1965. V. 3. P. 231.
13. Zsako J. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 7. P. 2406.
14. MacCallum J.R., Tanner J. // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. P. 1033.
15. Blazejowski J. // Thermochim. Acta. 1981. V. 48. P. 109.
16. Madhusudanan P.M., Krishnan K., Ninan K.N. // Ibid. 1986. V. 97. P. 189.
17. Carroscio F. // Ibid. 1993. V. 213. P. 115.
18. Šesták J. // Talanta. 1967. V. 13. P. 567.
19. Zsako J. // J. Thermal Anal. 1973. V. 5. P. 239.
20. Vatsala S., Parameswaran G. // Ibid. 1986. V. 31. P. 883.
21. Kadikar P.V. // Ibid. 1987. V. 32. P. 737.
22. Indira V., Parameswaran G. // Ibid. 1987. V. 32. P. 1151.
23. Petro N.Sh., Girgis B.S. // Ibid. 1988. V. 34. P. 37.
24. Ninan K.N. // Ibid. 1989. V. 35. P. 1267.
25. Олейников П.Н., Петрыкин В.В. и др. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 4. С. 483.
26. Albano C.L., Sciamanna R., Aquino T., Martinez J. European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering. Barcelona, 2000.
27. Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 4708.
28. Мецзякова Т.В., Топор Н.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1967. № 3. С. 73.
29. Шкарин А.В., Жаброва Г.М. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 4. С. 880.
30. Шкарин А.В., Топор Н.Д., Жаброва Г.М. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 11. С. 2832.
31. Жаброва Г.М., Каденацци Б.М., Шкарин А.В. // Там же. 1971. Т. 45. № 7. С. 1702.
32. Эннан А.А., Никитин В.И. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 9. С. 2368.
33. Подобеда Л.Г., Цанук А.К. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 10. С. 2599.
34. Ополченова Н.Л., Улановская Н.А. и др. // Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 1. С. 119.
35. Koga N., Tanaka H. // J. Thermal Anal. 1988. V. 34. P. 177.
36. Акимов А.И., Паневчик В.В., Савчук Г.К. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 9. С. 1186.
37. Бутуханов В.Л., Еришова Т.Б. // Там же. 1995. Т. 31. № 7. С. 966.

38. *Sharma A., Rao T.R.* // *Bioresource Technol.* 1999. V. 67. P. 53.
39. *Simon A., Paetzold R.* // *Z. Anorg. Chem.* 1959. B. 301. S. 246.
40. *Larsen F.K., Lehmann M.S., Sjøtefte I.* // *Acta Chem. Scand.* 1971. V. 25. P. 1233.
41. *Viswanath R.S., Miller P.J., Cody C.A.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1979. V. 40. P. 223.
42. *Клушина Т.В., Селиванова Н.М., Лапик В.В.* // *Журн. неорган. химии.* 1967. Т. 12. № 9. С. 2297.
43. *Клушина Т.В., Селиванова Н.М., Лапик В.В., Артемюнов Л.Н.* // *Журн. прикл. химии.* 1969. № 7. С. 1510.
44. *Евстафьева О.Н., Клушина Т.В.* // *Журн. неорган. химии.* 1973. Т. 18. № 6. С. 1459.
45. *Селиванова Н.М., Майер А.И., Лецинская З.Л., Баськова Н.И.* // *Изв. ВУЗ. хим. хим. технол.* 1969. Т. 12. № 9. С. 1175.
46. *Печковский В.В., Макалун В.Н., Мельникова Р.Я.* // *Журн. неорган. химии.* 1973. Т. 18. № 8. С. 2023.
47. *Макалун В.Н., Мельникова Р.Я., Печковский В.В.* // *Изв. АН БССР сер. хим. наук.* 1974. № 1. С. 72.
48. *Ebert M., Mička Z., Pekova I.* // *Chem. Zvesti.* 1982. V. 36. № 2. P. 162.
49. *Lieder O.J., Gattow G.* // *Naturwissenschaften.* 1967. V. 54. P. 443.
50. *Мулдагалиева Р.А., Пашилкин А.С., Букетов Е.А., Бакеева С.С.* // *Тр. хим. мет. ин-та АН Каз. ССР.* 1969. Т. 9. С. 11.
51. *Макалун В.Н., Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Рыер М.Н.* // *Журн. неорган. химии.* 1974. Т. 19. № 12. С. 3378.
52. *Ebert M., Mička Z., Pekova I.* // *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1982. V. 47. № 8. P. 2069.
53. *Verma V.P.* // *Thermocim. Acta.* 1999. V. 327. P. 63.
54. *Брауэр Г.* *Руководство по неорганическому синтезу.* Том 2. М.: Мир, 1985.
55. *Урженко А.М., Ушеров-Маршак А.В.* // *Неорг. матер.* 1974. Т. 10. № 5. С. 888.
56. *Сокольский Д.В., Друзь В.А.* *Введение в теорию гетерогенного катализа.* М.: Высшая школа, 1981.
57. *Шестак Я.В.* *Теория термического анализа.* М.: Мир, 1987.
58. *Лурье Ю.Ю.* *Справочник по аналитической химии.* М.: Химия, 1979.
59. *Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* *Методические аспекты курса неорганической химии.* М.: Изд. Моск. ун-та, 1983.
60. *Белькова М.М., Алексеенко Л.А., Серебрянников В.В.* // *Журн. физ. химии.* 1966. Т. 40. № 10. С. 2546.
61. *Vlaev L.T., Gospodinov G.G.* // *Thermochim. Acta.* 2001. V. 370. P. 15.
62. *Господинов Г.Г., Сукова Л.М., Петров К.И.* // *Журн. неорг. химии.* 1988. Т. 33. № 8. С. 1970.
63. *Ok K.M., Halasyamani I.* // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 2360.
64. *Verma V.P., Khushu A.* // *J. Thermal Anal.* 1989. V. 35. P. 1157.
65. *Nagase K., Muraishi K., Sone K., Tanaka N.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1975. V. 48. № 11. P. 3184.

ВЛИЯНИЕ БУФЕРНЫХ СТАДИЙ НА КРИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2003 г. В. И. Быков\*, А. Н. Иванова\*\*

\*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт вычислительного моделирования, Красноярск

\*\*Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

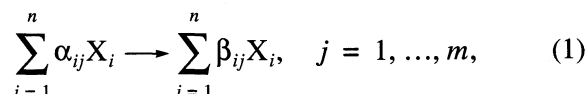
Поступила в редакцию 04.10.2002 г.

Впервые поставлена и решена в общем виде задача связи условий критичности в кинетической области с видом буферных стадий, которые могут содержаться в исходном механизме реакции. Показано, что наличие буферной стадии может стать причиной критических явлений. Приведены примеры каталитических схем превращений с различными буферными стадиями, кинетические модели которых при определенных соотношениях параметров допускают множественность стационарных состояний и автоколебания.

Экспериментальные и теоретические исследования критических явлений в кинетике каталитических реакций вызывают в настоящее время широкий интерес [1–9]. Следует отметить цикл теоретических и экспериментальных работ В.В. Азатяна с соавторами [10, 11] по критическим явлениям в разветвленно-цепных реакциях, где критические условия существенно зависят от реакций взаимодействия газофазных промежуточных компонентов с адсорбированными. Однако известно, что не любая нелинейность вызывает критические явления. Для этого характер взаимодействий должен обуславливать возможность неустойчивости в системе [12]. Первым примером таких систем являются разветвленно-цепные реакции. Эта особенность кинетической схемы может быть охарактеризована определенной спецификой топологии графа реакций. В работе [12] введено понятие критического фрагмента графа реакций. Такие фрагменты служат носителями потенциальной неустойчивости в системе. Существует алгоритм [13], позволяющий выделить критические фрагменты в схеме реакций, определяющие множественность стационарных состояний, автоколебания, существование области воспламенения.

Первые модели автоколебаний в каталитических системах, имеющие чисто кинетическую природу, со скоростями реакций, подчиняющимися закону действующих поверхностей. Эти модели были построены присоединением к схеме взаимодействий для адсорбированных на активных центрах поверхности компонентов, имеющей область параметров с множественностью стационарных состояний, так называемой буферной стадии. В простейшем виде эта стадия имеет вид обратимого перехода активного центра поверхности в неактивное состояние.

Пусть схема реакции записана в виде



где  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты,  $X_i$  – символы веществ. Схеме (1) отвечает нестационарная кинетическая модель

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^m \gamma_{ji} w_j(\mathbf{x}), \quad i = 1, \dots, n,$$

где  $x_i$  – концентрация вещества  $X_i$ ;  $\mathbf{x}$  – вектор концентраций;  $\gamma_{ji} = \beta_{ji} - \alpha_{ji}$ ;  $w_j(\mathbf{x})$  – скорость  $j$ -й стадии (1);  $t$  – время. Если  $j$ -я стадия необратима, то для закона действующих масс

$$w_j(\mathbf{x}) = k_j \prod_{i=1}^n x_i^{\alpha_{ji}};$$

для обратимой реакции  $w_j = w_j^+ - w_j^-$ , где  $w_j^\pm$  – скорости  $j$ -й реакции в прямом и обратном направлениях;  $k_j$  – константа скорости реакции. Стационарные состояния кинетической модели определяются из системы в общем случае нелинейных уравнений

$$\sum_j \gamma_{ji} w_j(\mathbf{x}) = 0,$$

которая должна быть дополнена уравнением сохранения массы изолированной химической системы (1). Если такое балансовое уравнение одно, то оно может быть представлено в виде:

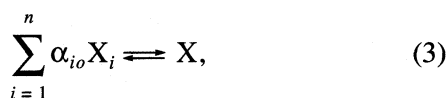
$$\sum_{i=1}^n m_i x_i = M,$$

где  $m_i$  – величины, пропорциональные молекулярностям веществ  $X_i$ ;  $M$  – общее количество вещества в системе. В силу нелинейности кинетическая модель может иметь несколько стационарных состояний, среди которых могут быть устойчивые и неустойчивые. Если для схемы (1) имеется лишь одно балансовое соотношение, то характеристический многочлен, определяющий устойчивость стационарного состояния соответствующей (1) кинетической модели, имеет вид

$$P_n(\lambda) = \lambda^n + a_1\lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1}\lambda = 0, \quad (2)$$

где коэффициенты  $a_i$  представляют собой алгебраические суммы весов фрагментов графа реакции (1);  $\lambda$  – собственные числа матрицы Якоби системы стационарности. Например, если все  $\lambda < 0$ , то стационарное состояние устойчиво, в противном случае – неустойчиво. Алгоритм записи  $a_i$  дан в [11].

При добавлении к (1) буферной стадии



где вещество  $X$  не участвует в (1), естественно, возникает вопрос о соотношении критических явлений в (1) и в расширенной системе (1) + (3): если в подсистеме (1) нет критических явлений, то могут ли они появиться в полной системе (1) + (3)?; если в (1) есть множественность стационарных состояний, то в (1) + (3) могут ли быть автоколебания (критическое явление более высокого порядка)? Как показывают наши исследования, ответы на эти вопросы положительны.

Избегая громоздких выкладок, отметим лишь связь коэффициентов  $P_n(\lambda)$  и характеристического многочлена

$$P_{n+1}(\lambda) = \lambda^{n+1} + \bar{a}_1\lambda^n + \dots + \bar{a}_n\lambda = 0, \quad (4)$$

отвечающего схеме (1) + (3), для которой число балансов не меняется, но добавляется одно вещество. Младший коэффициент  $P_{n+1}$  будет состоять из вкладов от фрагментов графа (1) + (3) порядка  $n$ , в каждый из которых входит прямая или обратная реакции (3):

$$\bar{a}_n = a_{n-1}k_0^- + a_n', \quad (5)$$

где  $a_n'$  – младший коэффициент характеристического многочлена для схемы (1), дополненной прямой реакцией (3),  $k_0^\pm$  – константы скорости (3) в прямом и обратном направлениях. Далее

$$\bar{a}_{n-1} = a_{n-1}k_0^- + a_{n-2} + a_{n-1}', \quad (6)$$

где  $a_{n-1}'$  – сумма вкладов от всех фрагментов схемы (1) + (3) порядка  $n-1$ , содержащих прямую реакцию из (3),  $a_{n-1}'$  и  $a_n'$  пропорциональны  $k_0^+$ ,  $a_n'$

и обязательно содержат вклад от реакции (3), так как  $a_n = 0$ . Из анализа соотношений (5), (6) можно судить о наличии критических явлений в схеме (1) + (3) и их взаимосвязи со свойствами подсистемы (1). Результат зависит от того, какие вещества входят в буферную стадию (3). Так, например, если во всех критических фрагментах схемы (1) содержится вещество  $X_1$  и  $\alpha_{10} \neq 0$ , то при добавлении буферной стадии могут появиться автоколебания.

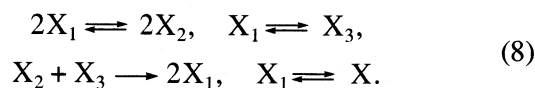
Выделим наиболее простой случай линейной буферной стадии:



Если схема (1) такова, что  $X_1$  входит во все критические фрагменты, то существует область параметров, при которых в (4), (5)  $a_{n-1} < 0$  и  $a_n' > 0$ , так как это сумма вкладов от всех не содержащих  $X_1$  фрагментов порядка  $n-1$  в схеме (1), дополненной реакцией (6), т.е. от некритических фрагментов, вклад от которых положителен. Поэтому при отношении  $k_0^+/k_0^-$ , достаточно большом, и при величинах  $k_0^+$ ,  $k_0^-$ , достаточно малых, стационарное состояние в полной системе будет единственным и неустойчивым, так как  $\bar{a}_{n-1}$  будет иметь тот же знак, что и  $a_{n-1}$ , а за счет выбора достаточно большого отношения  $k_0^+/k_0^-$  можно добиться, чтобы  $\bar{a}_n > 0$  в любой стационарной точке.

За счет малости констант  $k_0^+$  и  $k_0^-$  можно добиться того, чтобы знак  $\bar{a}_{n-1}$  определялся знаком  $a_{n-1}$  в формуле (5). Поэтому, если в системе без буферной реакции (7) существует область неединственности стационарных состояний (это эквивалентно существованию стационарного состояния седлового типа с  $a_{n-1} < 0$ ), то для кинетической модели схемы с буферной реакцией (7) существует область колебаний при указанном выше выборе  $k_0^+$  и  $k_0^-$  [12].

Приведем примеры. Простейшая каталитическая схема с буферной стадией (7), допускающая автоколебания, имеет вид:



В схеме (8), как и выше в формальных схемах более общего вида (1), (3), фигурируют только промежуточные вещества; вещества в газовой фазе предполагаются постоянными. Например, формальная схема (8) может быть интерпретиро-

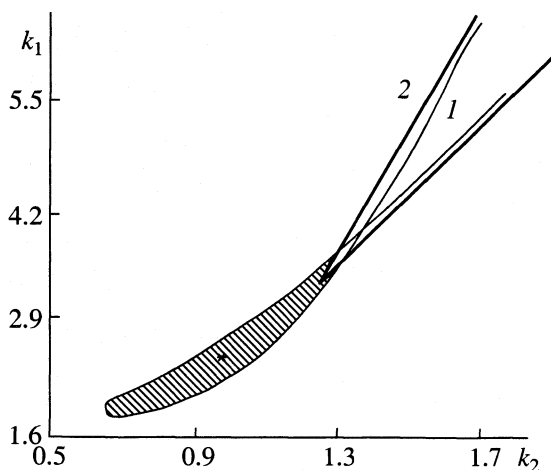
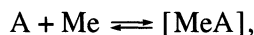
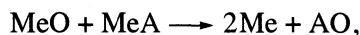
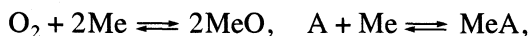


Рис. 1. Параметрический портрет системы (9) в плоскости параметров  $(k_1, k_2)$ ;  $k_{-1} = 19$ ,  $k_3 = 10$ ,  $k_4 = 0.0675$ ,  $k_{-4} = 0.022$ . Линия нейтральности стационарных состояний (1) ограничивает область неустойчивых состояний, а линия кратности (2) – множественность стационарных состояний.

вана как механизм окисления вещества А на металле Me:



где буферная стадия (четвертая) отражает возможность существования второй формы адсорбированного вещества А на поверхности катализатора Me. В предположении постоянства газовой фазы схема превращений относительно интермедиатов имеет вид (8). Конкретные примеры исследования кинетических моделей окисления CO и водорода можно найти в [6].

Схеме (8) отвечает кинетическая модель [14]:

$$\dot{x}_2 = 2w_1 - w_3, \quad \dot{x}_3 = w_2 - w_3, \quad \dot{x} = w_4, \quad (9)$$

где  $x_2, x_3, x$  – степени покрытия адсорбированных веществ  $X_2, X_3, X$  на поверхности катализатора  $X_1$ ,

$$w_1 = w_1^+ - w_1^- = k_1 x_1^2 - k_{-1} x_2^2,$$

$$w_2 = w_2^+ - w_2^- = k_2 x_1 - k_{-2} x_2,$$

$$w_3 = k_3 x_2 x_3, \quad (10)$$

$$w_4 = w_4^+ - w_4^- = k_4 x_1 - k_{-4} x,$$

$$x_1 = 1 - x_2 - x_3 - x,$$

$k_i$  – константы скорости реакций, которые выступают в модели (9), (10) в качестве параметров. Если буферная стадия отсутствует, то соответствующая кинетическая модель допускает множественность стационарных состояний. Однако она не имеет автоколебаний, которые появляются при

добавлении буферной стадии (7). При этом соотношения (5), (6) позволяют искать условия критичности более целенаправленно. Для схемы (8) коэффициенты (6) имеют вид:

$$\bar{a}_2 = a_2 + w_4^+ \{ 4w_1^- [h_1 h_4 + (h_1 + h_4) h_2] + w_3 (h_1 + h_4) (h_2 + h_3) \} + w_2^- [h_1 h_4 + (h_1 + h_4) h_3],$$

где

$$h_i = 1/x_i,$$

$$a_2 = 4w_1^- w_3 (h_1 + h_2) h_3 + w_2^{+2} (h_3 - h_2) h_1 + 4(w_1^- + w_3) w_2^- [h_1 h_2 + (h_1 + h_2) h_3],$$

$$\bar{a}_3 = w_4^+ h_1 \times$$

$$\times [k_4^- / k_4 + a_2 + h_2 h_3 \{ 4w_1^- (w_2^- + w_3) + w_2^- w_3 \}].$$

Исследование этих формул показывает, что всегда можно выбрать отношения  $k_4^- / k_4^+$  так, чтобы  $\bar{a}_3 > 0$  для любых стационарных значений  $x_i$ . Один из возможных параметрических портретов системы (9) в плоскости параметров  $(k_1, k_2)$  дан на рис. 1 [14]. Область существования единственного и неустойчивого стационарного состояния, что гарантирует здесь существование автоколебаний, выделена штриховкой. При значениях параметров, отвечающих знаку “\*” на рис. 1, соответствующие (9) изменения степеней покрытия во времени имеют автоколебательный характер. Построение областей параметров, при которых существуют автоколебания, является достаточно трудоемкой задачей. Мы здесь приводим эту область лишь для плоскости  $(k_1, k_2)$ . Аналогичные области могут быть построены и для других комбинаций параметров.

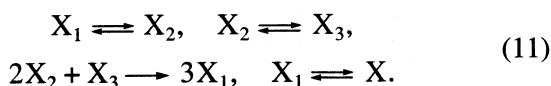
Наряду с (8) можно привести другие механизмы, отличающиеся видом буферной стадии:



Важно отметить, что не любая буферная стадия обеспечивает автоколебания. Например, механизм (8) с буферной стадией (а) или (в) допускает колебания, а с (б) – нет. Важно, чтобы в схеме не было критических фрагментов, не содержащих веществ, входящих в буферную стадию. Все определяется спецификой структуры механизма реакции.

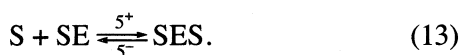
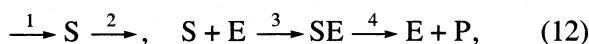


Кроме (8), существует другая схема, допускающая автоколебания:



Механизм (11) по сравнению с (8) можно назвать последовательным в соответствии с характером первых трех стадий. В этом смысле (8) – параллельный механизм. Результат исследования влияния вида буферной стадии на критические явления вполне аналогичен предыдущему. Если в буферной стадии участвует катализатор, то это, как правило, обеспечивает возможность существования автоколебаний.

Приведем, наконец, пример схемы, для которой добавление нелинейной буферной стадии приводит к появлению критических эффектов при отсутствии таковых в исходной системе. В стандартных обозначениях ферментативного катализа запишем схему превращений:



В графе реакции (12) нет критических фрагментов (стационарное состояние единственно и устойчиво). Однако при добавлении нелинейной буферной стадии (13) в условиях протока вещества  $S$  появляется множественность стационарных состояний. В графе реакций появляется критический фрагмент третьего порядка, который схематически изображен на рис. 2.

Соответственно в формуле для  $a_3$  (младшего отличного от тождественного нуля коэффициента характеристического многочлена) появляется отрицательный член:

$$\begin{aligned} a_3 = & w_3 h_1 [w_2 h_2 (w_5^+ h_3 + w_5^- h_4) - w_5^+ h_2 w_3 h_3] + \\ & + (w_2 + w_3) w_4 w_5^- h_2 h_3 h_4. \end{aligned}$$

Поэтому существует область параметров такая, что  $a_3 < 0$  в некоторой стационарной точке, а следовательно, кроме нее должны быть еще, по крайней мере, две стационарные точки [11]. Например, это будет при значениях  $k_1 = 10^{-2}$ ,  $k_2 = 10^{-2}$ ,  $k_3 = 10^2$ ,  $k_4 = 1$ ,  $k_5^+ = 1$ ,  $k_5^- = 10^{-3}$  и  $E(0) = 1$ .

Таким образом, роль буферных стадий в организации критических явлений достаточно велика. Нелинейная буферная стадия может сама по себе быть причиной перехода от множественности стационарных состояний к автоколебаниям. Однако эта роль не универсальна. Механизм каталитической реакции может быть нечувствительным к присоединению некоторых буферных процессов.

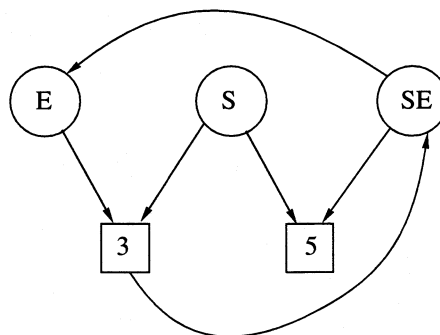


Рис. 2. Критический фрагмент третьего порядка графа реакции (12), (13).

Критические эффекты в химической системе могут появиться при определенном соответствии вида буферной стадии со структурой превращений на поверхности катализатора.

Авторы благодарны академику В.Н. Пармону за полезное и заинтересованное обсуждение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schutz F., Henry B.E., Schmidt L.D. // Adv. Catal. 1993. V. 39. P. 51.
2. Imbihl R., Ertl G. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 697.
3. Slinko M.M., Jaeger N.J. Oscillating heterogeneous catalytic systems. Amsterdam: Elsevier, 1994. 408 p.
4. Yablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban A.N., Elokhn V.I. Kinetic models of catalytic reactions. Amsterdam: Elsevier, 1991. 400 p.
5. Yablonskii G.S., Elokhn V.I. // Perspectives in Catalysis / Ed. by Thomas J.A., Zamaraev K.I. N. Y. etc.: Blackwell Scientific Publ., 1992. P. 191.
6. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: Наука, 1988. 264 с.
7. Куперман С.Л. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 1. С. 45.
8. Кольцов Н.И., Федотов В.Ф., Алексеев Б.В. // Там же. 1995. Т. 36. № 1. С. 51.
9. Слинко М.Г., Быков В.И., Яблонский Г.С., Акрамов Г.А. // Докл. АН. 1976. Т. 226. № 4. С. 876.
10. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1979. С. 5.
11. Азатян В.В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 1. С. 54.
12. Вольперт А.И., Иванова А.Н. // Математическое моделирование. Нелинейные дифференциальные уравнения математической физики. М.: Наука, 1987. С. 57.
13. Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 6. С. 1541.
14. Pushkareva T.P., Bykov V.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1993. V. 51. № 2. P. 285.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.127

АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ Cu/ZSM-5 И Cu/ERI  
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2003 г. В. К. Яцимирский\*, Л. П. Олексенко\*, Г. М. Тельбиз\*\*, А. В. Швец\*\*,  
И. В. Кузьмич\*

\* Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

\*\* Национальная академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Киев

Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

Проведено сравнительное исследование адсорбционных свойств и каталитической активности Cu/ERI и Cu/ZSM-5 в реакции окисления CO молекулярным кислородом. Изучены особенности формирования цеолитов Cu/ERI и Cu/ZSM-5, полученных из растворов  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Методом ИК-спектроскопии адсорбированной CO установлены различные валентные состояния ионов меди наряду с их местами фиксации в матрицах цеолитов Erionite и ZSM-5. Показано, что прочность карбонильных комплексов CO с ионами меди в исследованных цеолитах коррелирует с каталитической активностью этих систем в окислении CO.

Синтетические цеолиты являются классом соединений, ионообменные свойства и структура которых обуславливают широкие возможности их применения в качестве адсорбентов, носителей для получения катализаторов и катализаторов различных процессов. Химическая модификация матрицы цеолитов катионами металлов при ионном обмене служит одним из методов получения эффективных нанесенных катализаторов. Исследование влияния природы носителя, его физико-химических свойств и введенных ионов металла на активность металлсодержащих нанесенных катализаторов в окислении CO широко изучена для таких носителей как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , TiN и  $\text{TiO}_2$  [1–3].

В данной работе исследована каталитическая активность в реакции окисления CO медьсодержащих цеолитов Cu/ERI и Cu/ZSM-5 с разным содержанием металла, полученных ионным обменом из растворов  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Методом ИК-спектроскопии адсорбированной CO изучено электронное состояние ионов меди и их распределение в цеолитных катализаторах, а также исследовано влияние координационного состояния металла в матрице цеолитов на их адсорбционные и каталитические свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Медьсодержащие катализаторы на основе пентасила (Cu/ZSM-5) и эрионита (Cu/ERI) получали при использовании водородных форм цеолитов методом ионного обмена из растворов  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Содержание металла в катализаторах определяли атомно-абсорбционным методом.

Цеолитные системы Cu(Acet)/ZSM-5 и Cu(Acet)/ERI, полученные из раствора ацетата меди, содержали 1.85 и 3.1 вес. % Cu соответственно. При использовании раствора  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  получены медьсодержащие цеолиты 1.8% Cu(Ammin)/ZSM-5 и 3.1% Cu(Ammin)/ERI.

Каталитическую активность металлсодержащих цеолитов в реакции окисления монооксида углерода изучали в проточном реакторе с хроматографическим контролем состава реакционной смеси. Анализ газов проводили с использованием детектора по теплопроводности. Исследование каталитической активности осуществляли при атмосферном давлении в интервале температур от 20 до 500°C в реакционной газовой смеси с избытком кислорода (2% CO + 20% O<sub>2</sub>). Расход газовой смеси составлял 0.1 л/мин; навеска катализатора 0.25 г с насыпным объемом 1 см<sup>3</sup>. Мерой активности катализаторов служили температуры достижения 50%- и 100%-ной степени превращения CO ( $t_{50\%}$  и  $t_{100\%}$ ). Удельную каталитическую активность рассчитывали как скорость каталитической реакции  $r = c_{\text{CO}_2} U$ , отнесенную к количеству меди в катализаторе, выраженному в граммах ( $c_{\text{CO}_2}$  – концентрация CO<sub>2</sub> при определенной температуре,  $U$  – скорость потока реакционной смеси).

Инфракрасные спектры Cu-содержащих цеолитов записывали на спектрометре Specord IR-75 в специальной кювете с окошками из KBr. Конструкция кюветы позволяла проводить термовакуумную обработку образцов катализатора и адсорбцию CO *in situ*. Для исследований цеолиты без наполнителей прессовали при 15 МПа, полу-

ченные таблетки тренировали в вакууме при 450°C и затем проводили адсорбцию CO.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование каталитической активности медьсодержащих систем в реакции окисления CO показало, что Cu/ZSM-5 и Cu/ERI, полученные из растворов  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , в реакционных газовых смесях, обогащенных кислородом, проявляют высокую каталитическую активность при температурах от 255 до 365°C. Результаты исследования активности медьсодержащих цеолитов представлены в таблице. Приведенные данные показывают, что на катализаторах, полученных из раствора  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  – 3.1% Cu(Acet)/ERI и 1.85% Cu(Acet)/ZSM-5, полное превращение CO достигается при практически одинаковой температуре. Различия в каталитической активности исследованных систем наблюдается при их исследовании в циклическом режиме работы – проведение второго и последующих циклов катализа на 1.85% Cu(Acet)/ZSM-5 приводит к увеличению его активности в отличие от 3.1% Cu(Acet)/ERI, для которого наблюдается ухудшение его каталитических свойств.

Использование при синтезе катализаторов раствора  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  приводит к получению более активных цеолитных систем, как в случае 1.8% Cu/ZSM-5, так и 3.1% Cu/ERI по сравнению с катализаторами, полученными из раствора  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (таблица). При этом, как и в случае медьсодержащих Cu(Acet)-цеолитов, более высокую каталитическую активность проявляет исследованный 1.8% Cu(Ammin)/ZSM-5, содержащий меньшее количество меди по сравнению с 3.1% Cu(Ammin)/ERI. Удельная каталитическая активность при 240°C для 1.8% Cu(Ammin)/ZSM-5 и 3.1% Cu(Ammin)/ERI составляет 0.58 и 0.46 моль  $\text{CO}_2$ /(г Cu) соответственно.

Для идентификации валентного и электронного состояния ионов меди в цеолитах, структуры ее ближайшего окружения и особенностей адсорбции CO на Cu-цеолитах использовали ИК-спектроскопию адсорбированной CO.

Адсорбция CO при 20°C на цеолите 3.1% Cu(Acet)/ERI приводит к появлению в ИК-спектре интенсивной полосы поглощения адсорбированной CO при 2115  $\text{cm}^{-1}$  и плеча при 2160  $\text{cm}^{-1}$  (рисунок а, спектр 2). После вакуумирования образца при температуре ~20°C из ИК-спектра адсорбированного CO исчезает полоса поглощения при 2160  $\text{cm}^{-1}$ . При этом интенсивность полосы поглощения при 2115  $\text{cm}^{-1}$  резко уменьшается и одновременно наблюдается ее сдвиг до 2118  $\text{cm}^{-1}$ , а затем при дальнейшем вакуумировании до 2120  $\text{cm}^{-1}$  (рисунок а, спектры 3, 4). Полоса поглощения при

Каталитическая активность цеолитов Cu/ZSM-5 и Cu/ERI в реакции окисления монооксида углерода

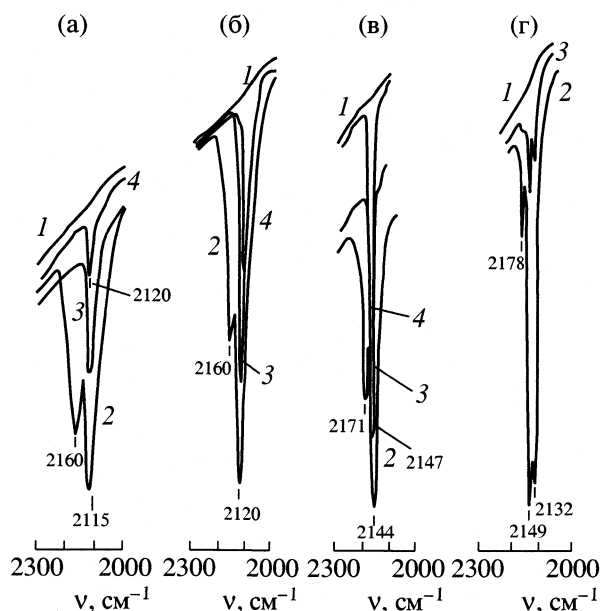
Катализатор	$t_{50\%}^{\circ\text{C}}$	$t_{100\%}^{\circ\text{C}}$	$t_{50\%}^{\circ\text{C}}$	$t_{100\%}^{\circ\text{C}}$
	I		II	
1.85% Cu(Acet)/ZSM-5	335	365	322	335
1.8% Cu(Ammin)/ZSM-5	330	355	308	320
3.1% Cu(Acet)/ERI	277	360	303	380
3.1% Cu(Ammin)/ERI	265	325	255	295

Обозначения: I и II – циклы катализа.

2120  $\text{cm}^{-1}$  регистрируется в спектре и после вакуумирования образца при 200°C.

На цеолите 3.1% Cu(Ammin)/ERI, как и в случае 3.1% Cu(Acet)/ERI, адсорбция CO приводит к появлению в спектре полос поглощения 2160 и 2120  $\text{cm}^{-1}$  (рисунок б, спектр 2). Полоса поглощения при 2160  $\text{cm}^{-1}$  исчезает после вакуумирования при 20°C, полоса при 2120  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается после вакуумирования при 100°C (рисунок б, спектры 3, 4) и не регистрируется при более высоких температурах вакуумирования.

Известно [4–6], что полосу поглощения при 2160  $\text{cm}^{-1}$  связывают со стабилизацией CO на ионах  $\text{Cu}^+$ , а именно с наличием карбонильных ком-



ИК-спектры адсорбированной CO на медьсодержащих цеолитах: а – 3.1% Cu(Acet)/ERI, б – 3.1% Cu(Ammin)/ERI, в – 1.8% Cu(Acet)/ZSM-5, г – 1.85% Cu(Ammin)/ZSM-5; 1 – после вакуумирования при 450°C и  $p = 6 \times 10^{-3}$  мм рт. ст., 2 – после адсорбции CO при 20°C, 3 – после вакуумирования при 20°C и  $p = 6 \times 10^{-3}$  мм рт. ст., 4 – после вакуумирования при 100°C и  $p = 6 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.

плексов  $\text{Cu}^+ - \text{CO}$ . При этом частоту  $2115 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ ) для молекулы  $\text{CO}$ , стабилизированной на меди в различных карбонильных состояниях, относят как к карбонильным комплексам на ионах  $\text{Cu}^+$  [7, 8], так и к  $\text{CO}$  на атомах металлической меди [9]. Поскольку комплексы  $\text{CO}$  с атомами металлической меди очень непрочные и легко разрушаются при вакуумировании при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  [9, 10], а в нашем случае полоса поглощения  $2115 \text{ см}^{-1}$  устойчива при вакуумировании до  $100$  и  $200^\circ\text{C}$ , то ее можно отнести к карбонильному комплексу меди  $\text{Cu}^+$ .

Наличие полос поглощения  $2160$  и  $2120 \text{ см}^{-1}$  в спектрах цеолитов  $3.1\% \text{ Cu}(\text{Acet})/\text{ERI}$  и  $3.1\% \text{ Cu}(\text{Ammin})/\text{ERI}$ , можно объяснить возможностью восстановления части ионов  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  при вакуумно-термической обработке и при дальнейшем взаимодействии с  $\text{CO}$  при  $20^\circ\text{C}$ . В спектре молекулы  $\text{CO}$ , адсорбированной на более активном в катализе  $3.1\% \text{ Cu}(\text{Ammin})/\text{ERI}$ , регистрируется большая интенсивность полосы поглощения при  $2120 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с ее интенсивностью в спектре  $3.1\% \text{ Cu}(\text{Acet})/\text{ERI}$  (при одинаковом содержании  $\text{Cu}$  в таблетке). Большая интенсивность полосы, а соответственно, и большее количество восстановленных ионов меди  $\text{Cu}^+$  может реализоваться в случае  $3.1\% \text{ Cu}(\text{Ammin})/\text{ERI}$  за счет дополнительного восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  молекулами  $\text{NH}_3$  во время предварительной подготовки образцов [4]. Различие в образующихся центрах адсорбции  $\text{CO}$  исследуемых цеолитов проявляется также в разной прочности образованных комплексов  $\text{Cu}^+ - \text{C}=\text{O}$ , обуславливающих полосу поглощения  $2120 \text{ см}^{-1}$ .

Поскольку в спектрах наблюдаются карбонильные комплексы с  $\nu_{\text{CO}} = 2160$  и  $2115\text{--}2120 \text{ см}^{-1}$ , можно заключить, что адсорбция  $\text{CO}$  на поверхности  $3.1\% \text{ Cu}/\text{ERI}$  систем протекает на восстановленных ионах меди  $\text{Cu}^+$ , которые различаются по эффективному заряду и характеру связи с ближайшим лигандным окружением. Полоса поглощения  $2160 \text{ см}^{-1}$  из спектра исчезает после вакуумирования при  $20^\circ\text{C}$ , а полоса при  $2120 \text{ см}^{-1}$  – после вакуумной обработки при температуре  $100^\circ\text{C}$  и выше. Достаточно прочное взаимодействие  $\text{CO}$  с ионами меди  $\text{Cu}^+$  в случае  $3.1\% \text{ Cu}(\text{Acet})/\text{ERI}$  возможно приводит к достаточно низкой каталитической активности этой системы ( $t_{100\%} = 380^\circ\text{C}$ ) по сравнению с  $3.1\% \text{ Cu}(\text{Ammin})/\text{ERI}$  ( $t_{100\%} = 295^\circ\text{C}$ ). Меньшая прочность линейных комплексов  $\text{Cu}^+ - \text{C}=\text{O}$  зафиксирована в случае более активной в катализе системы  $3.1\% \text{ Cu}(\text{Ammin})/\text{ERI}$ .

Сравнительный анализ ИК-спектров показывает, что на  $3.1\% \text{ Cu}/\text{ERI}$  цеолитах существует только два типа карбониллов  $\text{Cu}^+$ . Один из них характеризуется полосой поглощения  $2115\text{--}2120 \text{ см}^{-1}$  и относится к монокарбонилам пространственно изолированных ионов  $\text{Cu}^+$ , локализованных в катион-

ных позициях матрицы цеолита. Второй тип карбониллов характеризуется полосой поглощения при  $2160 \text{ см}^{-1}$ . Эту полосу, по-видимому, можно отнести к колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  в комплексах  $\text{Cu}^+ - \text{CO}$ , которые образуются при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  при разложении поликарбонильных частиц  $\text{Cu}^+(\text{CO})_x$  ( $x \leq 2$ ) [11] или ионных пар  $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^+$ . Только первый тип карбонильных частиц устойчив в цеолитах  $3.1\% \text{ Cu}/\text{ERI}$  после их вакуумирования при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$ .

В ИК-спектре  $1.85\% \text{ Cu}(\text{Acet})/\text{ZSM-5}$  в присутствии газообразных молекул  $\text{CO}$  наблюдаются полосы поглощения –  $2171$ ,  $2144$  и  $2110 \text{ см}^{-1}$  в виде плеча (рисунок в, спектр 2). После откачивания при  $20^\circ\text{C}$  полоса поглощения при  $2171 \text{ см}^{-1}$  исчезает, а другая полоса смещается до  $2148 \text{ см}^{-1}$  при одновременном уменьшении ее интенсивности. Повышение температуры откачивания от  $20^\circ\text{C}$  до  $100$  и  $200^\circ\text{C}$  приводит к постепенному и незначительному уменьшению интенсивности этой полосы (рисунок в, спектр 4). Интенсивная полоса поглощения при  $2148 \text{ см}^{-1}$  фиксируется в ИК-спектре после вакуумирования при  $200^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об относительно прочном взаимодействии  $\text{CO}$  с ионами  $\text{Cu}^+$  и, по-видимому, приводит к сравнительно невысокой каталитической активности  $1.85\% \text{ Cu}(\text{Acet})/\text{ZSM-5}$  ( $t_{100\%} = 335^\circ\text{C}$ ).

Адсорбция  $\text{CO}$  на  $1.8\% \text{ Cu}(\text{Ammin})/\text{ZSM-5}$  при  $20^\circ\text{C}$  приводит к появлению в ИК-спектре трех полос поглощения – интенсивной полосы  $2149 \text{ см}^{-1}$ , плеча при  $2178$  и плеча малой интенсивности  $2132 \text{ см}^{-1}$  (рисунок г, спектр 2). После вакуумирования при  $20^\circ\text{C}$  интенсивность полосы поглощения при  $2144 \text{ см}^{-1}$  и плеча при  $2132 \text{ см}^{-1}$  резко уменьшилась; для полосы  $2178 \text{ см}^{-1}$  в спектре фиксировался лишь “хвост”. Все полосы исчезли из спектра после вакуумирования образца при  $100^\circ\text{C}$ .

Полоса поглощения при  $2171 \text{ см}^{-1}$  обусловлена согласно [11] способностью ионов  $\text{Cu}^+$  образовывать поликарбонильные частицы  $\text{Cu}(\text{CO})_2$  в таких системах. Полосу при  $2149 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к молекулам  $\text{CO}$ , координированным с ионами  $\text{Cu}^+$ , полученными после восстановления  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ -ассоциатов со слабым обменным взаимодействием. Такое взаимодействие было нами ранее зафиксировано для систем  $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$  методом ЭПР [12]. Полосу при  $2110\text{--}2115 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к карбонильным комплексам ионов меди  $\text{Cu}^+$  с пониженным зарядом. Прочность связи молекул  $\text{CO}$ , дающих полосы поглощения  $2178$  и  $2132 \text{ см}^{-1}$  с ионами  $\text{Cu}^+$  на поверхности исходного  $1.8\% \text{ Cu}(\text{Ammin})/\text{ZSM-5}$  примерно такая же, как и для ионов меди, образующих карбонилы с полосой  $2149 \text{ см}^{-1}$ , поскольку все эти полосы поглощения исчезают в одном и том же интервале температур (до  $100^\circ\text{C}$ ). Полосу поглощения при  $2130 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к карбонильным комплексам  $\text{Cu}^+\text{CO}$ , расположенным в полостях цеолита.

В случае цеолитов 1.8% Cu/ZSM идентифицировано три типа состояний катионов меди, которые образуют карбонилы Cu<sup>+</sup>. Первый из них идентичен карбонилам в Cu/ERI-системах и образуется при взаимодействии CO с пространственно изолированными ионами меди, расположенными в катионных позициях цеолита. Второй тип карбониллов характеризуется полосой при 2148 см<sup>-1</sup> и образуется на основе ассоциатов из ионов меди со слабым обменным взаимодействием. Полосу 2171 см<sup>-1</sup>, по-видимому, можно отнести к колебаниям C=O-связи в Cu<sup>+</sup>-поликарбонильных частицах.

Таким образом, установлено, что на поверхности цеолитов Cu/ERI и Cu/ZSM-5 находятся химически связанные Cu<sup>+</sup> центры адсорбции CO, которые появляются в результате термовакuumной обработки поверхности и восстановления ионов меди Cu<sup>2+</sup> непосредственно в ходе реакции окисления CO под действием реакционной среды [12]. Установлено, что ионы меди – центры адсорбции CO – неоднородны и отличаются по зарядовому состоянию, степени координационной насыщенности ионов меди и, поэтому отличаются способностью к взаимодействию с CO. Наличие различных состояний ионов меди и их различное распределение в цеолитах является одной из причин разной каталитической активности медьцеолитных систем Cu/ERI и Cu/ZSM-5 в окислении CO. Установлено, что на более активных в окислении CO катализаторах – 3.1% Cu(Ammin)/ERI и 1.8% Cu(Ammin)/ZSM-5 – реализуется более слабосвя-

занная форма адсорбированного CO на активных центрах Cu<sup>+</sup>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яцимирский В.К., Болдырева Н.А., Ищенко Е.В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1998. Т. 34. № 2. С. 118.
2. Кахнашвили Г.Н., Маршак Е.Н., Мищенко Ю.А. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 831.
3. Воронцов А.В., Касаткина Л.А. // Там же. 1980. Т. 21. № 5. С. 1282.
4. Лохов Ю.А., Давыдов А.А. // Там же. 1979. Т. 20. № 6. С. 1498.
5. Ильичев А.Н., Ухарский А.А., Матышак В.А. // Там же. 1995. Т. 36. № 2. С. 268.
6. Ухарский А.А., Ильичев А.Н., Матышак В.А. // Там же. 1995. Т. 36. № 5. С. 743.
7. Давыдов А.А., Прудникова О.Ю., Юрьева Т.М. // Там же. 1989. Т. 30. № 2. С. 477.
8. Давыдов А.А. // Там же. 1985. Т. 26. № 1. С. 157.
9. Соколова Н.А., Баркова А.П., Фурман Д.В. и др. // Там же. 1995. Т. 36. № 3. С. 473.
10. Логинов А.Ю., Выдрин С.Н., Боболев А.В. // Там же. 1987. Т. 28. № 5. С. 1163.
11. Borovkov V.Yu., Karge H.G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 2035.
12. Олексенко Л.П., Кузьмич И.В., Яцимирский В.К., Зуб В.Я. // Теорет. и эксперим. химия. 2000. Т. 36. № 5. С. 301.

СТРОЕНИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДДУКТОВ,  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ  
 $\text{Cr}_2\text{TiMeCl}/(\text{AlMeCl}_2 + \text{H}_2\text{O})$ 

© 2003 г. Э. А. Фушман\*, Л. Ю. Устынюк\*\*, А. Д. Марголин\*, С. С. Лалаян\*

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

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

E-mail: elga@polymer.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 14.01.2003 г.

Механизм активации каталитической системы  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl}/\text{AlMeCl}_2$  полимеризации этилена в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  исследован с использованием метода функционала плотности. Оптимизированы геометрии и рассчитаны энергии аддуктов титаноцен-алюминийхлорид, которые образуются в этой системе и могут выступать в качестве каталитических центров полимеризации. В качестве критериев способности таких аддуктов выступать в роли каталитических частиц рассмотрены их энергии гетеролиза (с образованием  $\text{Cr}_2\text{TiMe}^+$ ) и образования из нейтральных предшественников. Показано, что наиболее перспективным среди всех рассмотренных соединений является аддукт состава  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{Me})\cdots\text{Cl}\cdots\text{AlCl}_2\text{—O—Al}_2\text{Cl}_5$ , поэтому активность каталитической системы должна возрастать при увеличении содержания этого соединения. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными по кинетике полимеризации этилена.

Роль микропримесей воды как активатора гомогенных систем циглеровского типа  $\text{L}_n\text{MtX}_2/\text{AlR}_2\text{X}$  была впервые обнаружена при исследовании каталитических систем полимеризации диенов  $\text{CoX}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  [1–3], а затем и в исследованиях полимеризации этилена в присутствии систем на основе дихлорида титаноцена или его алкилированного аналога ( $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{TiRCl}$ ) [4–10].

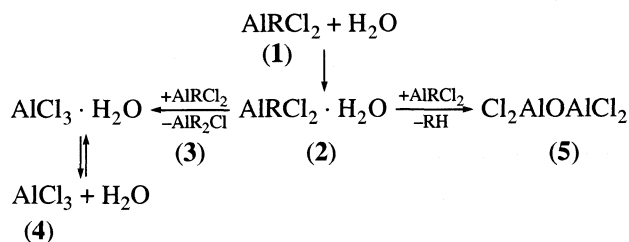
Уже когда определяющая роль примесей воды была установлена, предлагались структуры активных центров, образованных без ее участия [11–14]. Например, авторы работы [11], используя для полимеризации этилена смесь  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl}$  и  $\text{AlMeCl}_2$ , в качестве активных центров рассматривали сольватно-разделенные ионные пары  $[\text{Cr}_2\text{TiMe}]^+[\text{AlMeCl}_3]^-$ . Это противоречит экспериментальным фактам, согласно которым, подобные каталитические системы полностью дезактивируются после удаления следов воды и восстанавливают активность при добавлении небольших ее порций [4–9].

Заметим, что в [11] содержится косвенное свидетельство о наличии неконтролируемой примеси воды, которая и делает систему активной в полимеризации этилена. Проведенный анализ [15] показывает, что скорость полимеризации в работе [11] не зависит ни от концентрации Ti, ни от концентрации Al. Это возможно, если неконтролируемая активирующая примесь ( $\text{H}_2\text{O}$ ) вносится в систему с мономером и/или растворителем и, находясь в избытке по отношению к остальным компонентам, определяет число активных центров.

Можно полагать, что активирующее действие воды связано с превращениями алюминийсодержащего соединения. Алюминийсодержащим партнером титаноценов обычно был алкилалюминийдихлорид  $\text{AlRCl}_2$ . Он появлялся из  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  в результате реакции алкилирования Ti [4, 6, 10, 16] или являлся исходным компонентом [5, 7–9, 17].

Основные превращения алюминийалкилдихлорида на начальных стадиях гидролиза [8, 9, 18] представлены на схеме 1.

Схема 1



Образование продуктов 2–5 надежно идентифицировано методами ИК-спектроскопии [8],  $^{27}\text{Al}$  [9] и  $^1\text{H}$  ЯМР [18] и два из них (4 и 5) предлагались как активаторы титаноцена [6, 8, 10]. Таким образом, в соответствии со схемой 1, роль воды заключается, во-первых, в том, что она катализирует дисмутацию  $\text{AlRCl}_2$ , приводя к образованию более кислого льюисовского центра  $\text{AlCl}_3$  и, во-вторых, в образовании продукта гидролиза – тетрахлоралюмоксана. До настоящего времени неясным остается вопрос о том, каким образом представленные на схеме 1 процессы приводят к изме-

нению каталитических свойств указанных выше систем.

В настоящей работе проведено теоретическое рассмотрение аддуктов хлорида титаноцена  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl}$  с алюминийсодержащими соединениями, образующимися из  $\text{AlMeCl}_2$  с участием воды. Их возможная роль в полимеризации этилена обсуждается с позиции современных представлений [19] о природе активного центра каталитических систем циглеровского типа. Исследовалась структура аддуктов, энергетические характеристики процессов их образования из нейтральных компонентов и процессы диссоциации на свободные ионы.

### МЕТОД РАСЧЕТА

Все расчеты выполнены в рамках метода функционала плотности (DFT). Использовался функционал PBE, включающий градиент электронной плотности [20], оригинальная программа "Природа" и базисы гауссова типа для решения уравнений Кона-Шэма и разложения электронной плотности во вспомогательном базисе [21]. Орбитальные базисы имеют следующие образцы сжатия:

(4s)/[2s] для H, (8s4p1d)/[4s2p1d] для C и O, (15s11p2d)/[10s6p2d] для Al и Cl, (17s13p8d)/[12s9p4d] для Ti. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размера (4s1p) для H, (7s2p2d) для C и O, (14s3p3d1f1g) для Al и Cl, (18s6p6d5f5g) для Ti. Оптимизация геометрии проводилась без ограничений на симметрию молекулы.

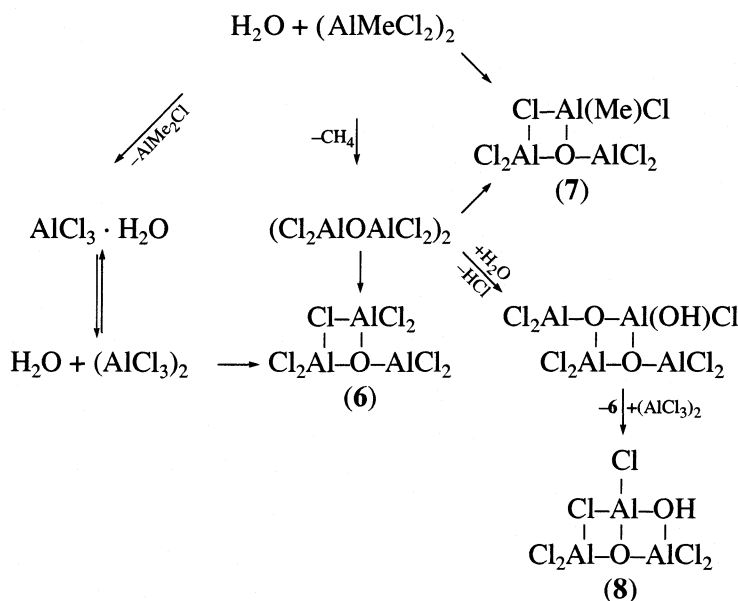
Как показано в [22], используемое приближение правильно передает геометрические параметры аддуктов, образуемых металлоценами с льюисовскими кислотными центрами.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Геометрические и энергетические характеристики аддуктов, образующихся в результате взаимодействия алюминийсодержащих соединений с  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl}$*

Были оптимизированы геометрии аддуктов  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl}$  с соединениями **1**, **4** и **5**, а также с соединениями **6**, **7** и **8**, образующимися при взаимодействии алюмоксанов с  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlMeCl}_2$ :

*Схема 2*



Соединения **1** ( $R = \text{Me}$ ) и **4**. Аддукты  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl} \cdot \text{AlMeCl}_2$  (**9**) и  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl} \cdot \text{AlCl}_3$  (**10**) представляют собой структуры с одинарным мостиком Ti-Cl-Al. Расстояния Ti-Cl до мостикового атома хлора в **9** и **10** заметно удлинены по сравнению с исходным  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl}$  (см. таблицу), причем в случае  $\text{AlCl}_3$  этот эффект выражен более сильно. Соответствующее расстояние Al-Cl заметно укорачивается при переходе от **9** к **10**, что связано с более выраженной льюисовской кислотностью  $\text{AlCl}_3$  по сравнению с  $\text{AlMeCl}_2$ .

Тетрахлоралюмоксан **5** имеет самостоятельное значение, а также представляет собой модель полихлоралюмоксанов общей структуры  $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{O-AlCl})_n\text{Cl}$  ( $n > 1$ ), которые также образуются [8] в результате взаимодействия воды с  $\text{AlMeCl}_2$ . Аддукт  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl} \cdot \text{Al}(\text{Cl})_2\text{OAlCl}_2$  (**11**) существует в виде двух изомеров, различающихся способом координации тетрахлоралюмоксана (**11a** и **11b** соответственно). В изомере **11a** алюмоксан координируется к атому Ti атомом кислорода, а вытесненный из координационной сферы Ti анион  $\text{Cl}^-$  мигрирует к одному из атомов Al (рис. 1). В аддукте **11b** атом

Рассчитанные энергетические (ккал/моль) и геометрические (Å) характеристики аддуктов, образующихся в системе  $\text{Cp}_2\text{TiMeCl}/(\text{AlMeCl}_2 + \text{H}_2\text{O})$

№	Аддукт	$\Delta E$ (1)	$-\Delta E$ (2)	Ti–Cl	Al–Cl
9	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})\text{Cl}$	149.8		2.33	–
	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})\text{Cl} \cdot \text{AlMeCl}_2$	102.3	16.8 (3.5)	2.49	2.38
10	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$	96.6	22.3 (8.8)	2.51	2.34
11a	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})\text{Cl} \cdot \text{Al}(\text{Cl}_2)\text{OAlCl}_2$	111.8	45.9 (18.4)	–	–
11b		90.0	24.2 (–3.3)	2.53	2.28
12a	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})\text{Cl} \cdot \text{Al}_3\text{Cl}_7\text{O}$	84.4	29.3	2.54	2.27
12b		78.8	23.6	2.53	2.28
13	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})\text{Cl} \cdot \text{Al}_3\text{MeCl}_6\text{O}$	86.2	28.5	2.52	2.32
14a	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})\text{Cl} \cdot \text{Al}_3\text{Cl}_6(\text{OH})\text{O}$	88.5	23.8	–	–
14b		88.4	23.7	2.53	2.29
14c		84.2	19.5	2.53	2.29

Примечание. В скобках приведены энергетические эффекты реакции (3), учитывающей димеризацию алюминийсодержащих соединений. Указаны расстояния до мостикового атома Cl.

хлора остается в координационной сфере Ti, но становится мостиковым (рис. 1). Судя по расстояниям Ti–Cl и Al–Cl до мостикового атома хлора (таблица), тетрахлоралюмоксан обладает более выраженными льюисовскими кислотными свойствами, чем  $\text{AlMeCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$ . Изомер **11b** лежит выше по энергии, чем **11a**, на 21.7 ккал/моль и, следовательно, в равновесной смеси **11a** и **11b** последний не будет присутствовать в заметных количествах.

*Соединения с 6 и 7.* Соединение **6** было выделено в составе аддукта  $[(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}]^+[\text{Al}_3\text{Cl}_8\text{O}]^-$ , [23]. Рассчитанная структура фрагмента  $\text{Al}_3\text{OCl}_8$  симметрична ( $C_{2v}$ ). Длины связей и углы с точностью 2–5% согласуются с их измеренными значениями в кристалле [23]. В комплексах  $\text{Cp}_2\text{TiMeCl} \cdot \text{Al}_3\text{Cl}_7\text{O}$  (**12**) и  $\text{Cp}_2\text{TiMeCl} \cdot \text{Al}_3\text{MeCl}_6\text{O}$  (**13**) атом кислорода является трехкоординированным и, как следствие, экранированным от атома Ti. Оптимизированы структуры двух изомеров аддукта  $\text{Cp}_2\text{TiMeCl} \cdot \text{Al}_3\text{Cl}_7\text{O}$  (**12a** и **12b** соответственно) (рис. 2). В структуре **12b** фрагмент  $\text{Al}_3\text{OCl}_8$  сохраняет симметрию  $C_{2v}$ , характерную для изолиро-

ванного аниона  $(\text{Al}_3\text{OCl}_8)^-$ , в то время как в **12a** эта симметрия нарушается. Как видно из данных таблицы, эти аддукты характеризуются большим расстоянием Ti–Cl и меньшим расстоянием Al–Cl по сравнению с рассмотренными ранее (**9–11**).

Аддукт **12a** по энергии на 5.7 ккал/моль ниже, чем **12b**, поэтому нами была оптимизирована структура аддукта **13** (рис. 2), аналогичная **12a**, а не **12b**. При этом один из двух немостиковых атомов Cl во фрагменте Ti–Cl–AlCl<sub>2</sub>– заменен на метильную группу. Такая замена приводит к существенному удлинению расстояния Al–Cl в оптимизированной структуре **13** по сравнению с исходным **12a**. Расстояния Ti–Cl при этом меняются не столь заметно (таблица).

*Соединение с 8.* Замена одного из немостиковых атомов хлора в **12a** на группу OH приводит к образованию аддукта  $\text{Cp}_2\text{TiMeCl} \cdot \text{Al}_3\text{Cl}_6(\text{OH})\text{O}$  (**14**), который может существовать в виде трех изомеров (**14a**, **14b** и **14c**). Структуры этих изомеров представлены на рис. 3. Видно, что в изомере **14a** атом кислорода группы OH координируется к атому Ti. Трехкоординированный атом кислоро-

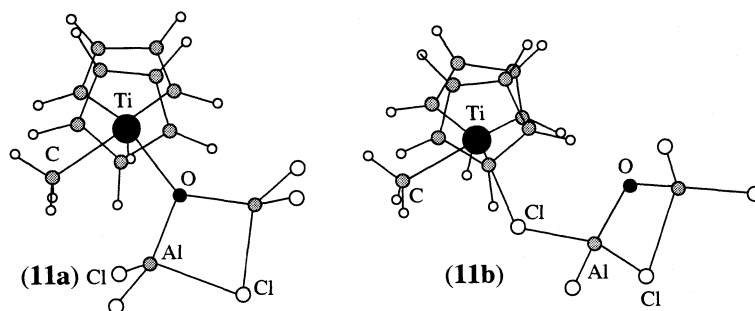


Рис. 1. Структуры аддуктов **11**.



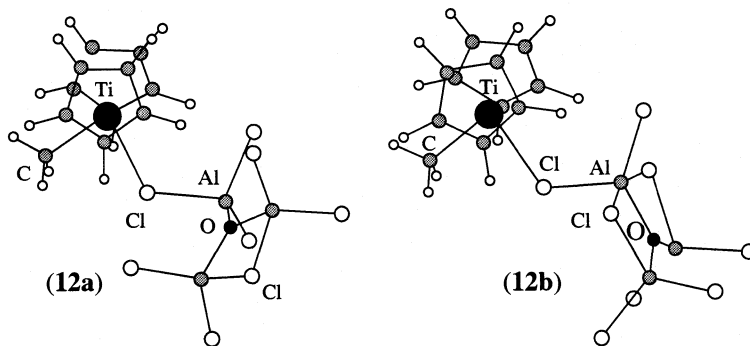


Рис. 2. Структуры аддуктов 12.

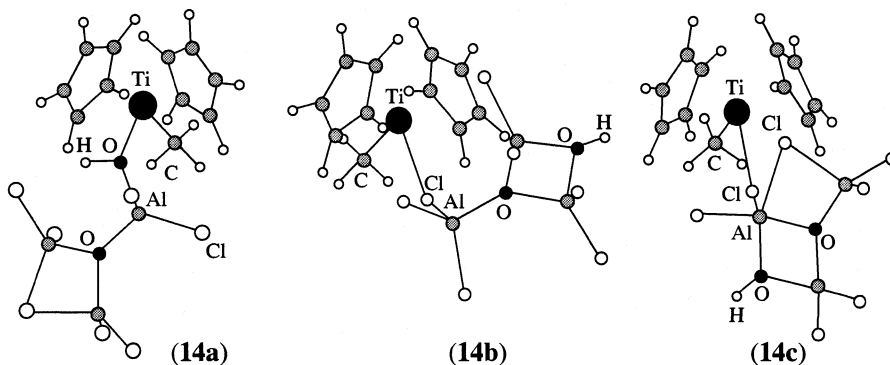
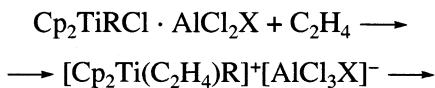


Рис. 3. Структуры аддуктов 14.

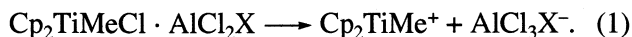
да, а также один из атомов Cl являются мостиковыми. В изомере 14b, характеризующимся энергией лишь на 0.1 ккал/моль выше, чем 14a, атом хлора остается в координационной сфере Ti, но при этом становится мостиковым между Ti и Al, а два атома кислорода образуют мостики Al–O–Al и являются трехкоординированными. В третьем изомере 14c, лежащем выше 14a по энергии на 4.3 ккал/моль, так же как и в соответствующем изолированном анионе (Al<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>(OH)O)<sup>-</sup>, имеются три мостика (два кислородных и один хлорный), соединяющие атомы Al, и один мостик Ti–Cl–Al.

*Энергетические эффекты реакций образования аддуктов и их гетеролитического распада как критерии эффективности системы аддукт/олефин*

В настоящее время общепризнано [19], что взаимодействие субстрата (олефина) с каталитическим центром в системах циглеровского типа сопровождается разделением зарядов и вытеснением отрицательно заряженного фрагмента (в данном случае [AlCl<sub>3</sub>X]<sup>-</sup>) во внешнюю координационную сферу атома переходного металла:

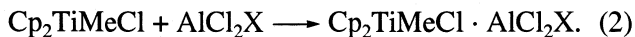


Поэтому в качестве критерия реакционной способности аддуктов 9–14 по отношению к этилену нами была выбрана энергия гетеролиза



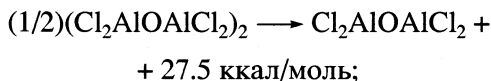
Ранее этот критерий использовался в работе [24] при анализе каталитической активности системы R<sub>2</sub>Si(R'-Cp)(R''N)Ti(CH<sub>3</sub>)R'''/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Возможность образования аддуктов 9–14 определяется в первую очередь энергетикой процесса



Чем более экзотермична эта реакция, тем выше вероятность образования соединений 9–14 в реальной каталитической системе.

При исследовании энергетического эффекта реакции (2) нами учитывался тот факт, что в диапазоне концентраций, обычно используемых в реальных каталитических системах, соединения 1, 4 и 5 находятся в виде димеров [25]. Рассчитанные нами энергии димеризации алюминийсодержащих соединений составляют:

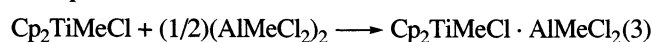




Последняя находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным значением теплоты этой реакции, определенной по давлению пара  $\text{AlCl}_3$  (14.5 ккал/моль [26]).

Энергии гетеролиза аддуктов **9–14** с образованием изолированных ионов  $\text{Cr}_2\text{TiMe}^+$  и  $\text{AlCl}_3\text{X}^-$  и энергии образования этих аддуктов из нейтральных предшественников  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl}$  и  $\text{AlCl}_2\text{X}$  представлены в таблице.

*Аддукты 9 и 10.* Энергетический эффект реакции (2) образования **9** ( $\text{X} = \text{Me}$ ) составляет  $-16.8$  ккал/моль. С учетом димеризации  $\text{AlMeCl}_2$  рассчитанная нами энергия образования аддукта **9** по реакции



составляет  $-3.5$  ккал/моль. Для комплекса  $\text{Cr}_2\text{TiEtCl} \cdot \text{AlEtCl}_2$  соответствующая величина, измеренная в толуоле, составляет  $-6 \pm 1.5$  ккал/моль [17]. Понижение энергии системы при образовании аддукта **10** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) на  $\sim 6$  ккал/моль больше, чем в случае аддукта **9**. Такое же различие сохраняется и с учетом энергии димеризации  $\text{AlCl}_3$ .

Энергии гетеролиза (реакция (1)) **9** и **10** составляют 102.3 и 96.6 ккал/моль соответственно, что заметно ниже, чем энергия гетеролиза  $\text{Cr}_2\text{TiMeCl}$  (149.8 ккал/моль). Уменьшение энергии связано со стабилизацией  $\text{Cl}^-$  за счет присоединения к  $\text{AlMeCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  соответственно.

В условиях тщательной осушки система  $\text{Cr}_2\text{TiEtCl}/\text{AlEtCl}_2$  неактивна, а система  $\text{Cr}_2\text{TiEtCl}/\text{AlCl}_3$  напротив, способна катализировать полимеризацию [9, 27]. Как показывают спектральные исследования этих систем в отсутствие этилена, в обоих случаях аддукты **9** и **10** образуются количественно [15, 27]. Таким образом, только аддукты, характеризующиеся большим по абсолютной величине значением энергии образования и меньшей энергией гетеролиза, чем **9**, способны полимеризовать этилен.

*Аддукт 11* ( $\text{X} = \text{OAlCl}_2$ ). Образование наиболее термодинамически устойчивого аддукта **11а** сопровождается значительным выделением энергии:  $-45.9$  ккал/моль (с учетом димеризации алюминоксана  $-18.4$  ккал/моль) (таблица). В то же время энергия гетеролиза **11а** составляет 111.8 ккал/моль, т.е. эта величина больше, чем для неактивного соединения **9**.

\* Энергии гетеролиза второго изомера **11б** на 12 ккал/моль ниже, чем **9**, и составляет 90.0 ккал/моль. Однако в этом случае энергетический эффект реакции (3) для **11б**, равный 3.3 ккал/моль, свидетельствует о том, что равновесие (3) существенно сдвинуто в сторону исходных веществ, т.е. этот комплекс в заметных количествах не образуется.

Таким образом, системы, содержащие тетрахлоرالюмоксан в отсутствие других соединений алюминия, не должны быть активны в полимеризации.

*Аддукты 12–14.* Образование **12**, **13**, **14** по реакции (2) ( $\text{X} = \text{OAl}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{OAl}_2\text{Cl}_4\text{Me}$ ,  $\text{OAl}_2\text{Cl}_4\text{OH}$  соответственно) сопровождается значительным выделением энергии – от 20 до 30 ккал/моль (таблица), что заметно больше, чем энергия образования бескислородных соединений **9** и **10**. Наиболее экзотермической является реакция образования аддукта **12а**, а наименее – **14с**. Энергии гетеролиза аддуктов **12–14** заметно ниже, чем соответствующие энергии рассмотренных выше соединений **9–11**. Все это свидетельствует о том, что структуры такого типа образуют наиболее эффективную систему аддукт/олефин.

#### Сопоставление с результатами кинетического эксперимента

Обратимся теперь к некоторым результатам исследования кинетики полимеризации на системе  $\text{Cr}_2\text{TiEtCl}/(\text{AlEtCl}_2 + \text{H}_2\text{O})$ . Райхерт и Майер [5] установили, что добавление в  $\text{AlEtCl}_2$  воды увеличивает скорость полимеризации в гомофазной области (т.е. при малых длинах цепей полимера, когда еще не происходит его выпадения из раствора). Анализ полученных ими данных, выполненный в работе [15], показал, что в генерации каждого активного центра в данных условиях участвует одна молекула воды. С участием одной молекулы воды образуются два комплекса (см. таблицу), перспективные с точки зрения появления активного центра полимеризации,  $\text{Cr}_2\text{TiRCl} \cdot \text{Al}_3\text{Cl}_7\text{O}$  (**12**) и  $\text{Cr}_2\text{TiRCl} \cdot \text{Al}_3\text{RCl}_6\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ , **13**).

Молекулярно-массовое распределение (ММР) полиэтилена, полученного на системе  $\text{Cr}_2\text{TiEtCl}/\text{AlEtCl}_2$ , приобретает полимодальный (двух- [8] или трех- [9]) характер в некотором интервале соотношений  $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ , т.е. в этих условиях в системе образуются и действуют несколько разных активных центров. Кроме указанных двух (**12**, **13**) это может быть близкий по строению комплекс  $\text{Cr}_2\text{TiRCl} \cdot \text{Al}_3\text{Cl}_6(\text{OH})\text{O}$  (**14**), а также комплекс  $\text{Cr}_2\text{TiRCl} \cdot \text{AlCl}_3$  (**10**). Как уже отмечалось, комплекс **10** обеспечивал наблюдаемую в эксперименте [9, 27] активность “суперосуженной” системы  $\text{Cr}_2\text{TiEtCl}/\text{AlCl}_3$ . Пути его генерации в смеси  $\text{Cr}_2\text{TiRCl}$  и  $\text{AlRCl}_2$  (в том числе и за счет сдвига равновесия  $\text{AlRCl}_2 \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + \text{AlR}_2\text{Cl}$  при выделении растущих полимерных цепей в отдельную фазу) обсуждались в работе [9].

Наиболее перспективным среди предложенных и исследованных в настоящей работе аддуктов состава  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{Me})\cdots\text{Cl}\cdots\text{AlCl}_2\text{Y}-\text{O}-\text{Al}_2\text{Cl}_5$  ( $\text{Y} = \text{Cl}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{OH}$ ) является аддукт **12** ( $\text{Y} = \text{Cl}$ ). Его эффективное образование, для чего необходимо оптимальное соотношение предшественников **4** и **5**

(алюмоксана и  $AlCl_3$ ), должно привести к качественному подъему уровня каталитической активности. Результаты настоящей работы позволяют объяснить активирующую роль воды в других металлокомплексных системах, сокатализаторами в которых являются галогенсодержащие алюминийорганические соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-33307, 02-03-32781) и комплексной программы научных исследований РАН 2001–2002 гг. (подпрограмма “Фундаментальные исследования химической связи и химического строения”).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van de Kamp F.P.* // *Makromolek. Chem.* 1966. В. 93. С. 202.
2. *Sinn H., Von Tirpitz W.* // *Ibid.* 1965. В. 85. С. 280.
3. *Волков Л.А., Медведев С.С.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. № 1. С. 125.
4. *Reichert K.H., Schubert E.* // *Makromol. Chem.* 1969. В. 123. С. 58.
5. *Reichert K.H., Meyer K.R.* // *Ibid.* 1973. В. 169. С. 163.
6. *Long W.P., Breslow D.S.* // *Liebigs Ann. Chem.* 1975. Н. 3. С. 463.
7. *Cihlar J., Mejzlik J., Hamrik O.* // *Makromol. Chem.* 1978. В. 179. № 10. С. 2553.
8. *Cihlar J., Mejzlik J., Hamrik O., Hudec P., Majer J.* // *Ibid.* 1981. В. 182. № 4. С. 1127.
9. *Борисова Л.Ф., Фушман Э.Ф., Шупик А.Н. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1981. Т. 23А. № 9. С. 1984.
10. *Sosnovskaya L.N., Fushman E.A., Borisova L.F., Shupik A.N.* // *J. Molec. Cat.* 1980. Т. 9. № 4. Р. 411.
11. *Eisch J.J., Pombrik S.I., Zheng G.-X.* // *Organometallics.* 1993. V. 12. № 12. P. 3856.
12. *Fusco R., Longo L., Masi F., Garbassi F.* // *Macromol. Rapid Commun.* 1997. V. 18. № 5. P. 433.
13. *Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Махаев В.Д. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1998. Т. 40А. № 9. С. 1413.
14. *Mohring P.C., Vlachakis N., Grimmer N.E., Coville N.J.* // *J. Organomet. Chem.* 1994. V. 483. P. 159.
15. *Fink G., Rottler R., Schnell D., Zoller W.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1976. V. 20. № 10. P. 2779.
16. *Марголин А.Д., Фушман Э.А., Лалаян С.С., Львовский В.Э.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1996. Т. 38А. № 11. С. 1812.
17. *Long W.P., Breslow D.S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. Т. 82. № 8. P. 1953.
18. *Петрова И.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В. и др.* // *Журн. общ. химии.* 1978. Т. 48. № 8. С. 1854.
19. *Chen E.Y.-X., Marks T.J.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 4. P. 1391.
20. *Perdew J.P., Burke K.M., Ernzerhof N.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
21. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151.
22. *Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю.* // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 8. С. 1453.
23. *Thewalt U., Stollmaier F.* // *Angew. Chem. Suppl.* 1982. S. 211.
24. *Lanza G., Fragala I.L., Marks T.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 51. P. 12764.
25. *Корнеев Н.Н.* *Химия и технология алюминийорганических соединений.* М.: Химия, 1979.
26. *Fischer W., Rahlfs O.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1932. В. 205. S. 1.
27. *Фушман Э.А., Шупик А.Н., Борисова Л.Ф. и др.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 3. С. 651.

СПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СОЛЬВАТАЦИИ СПИРТОМ КАРБОКСИЗАМЕЩЕННЫХ  
ЦИНК(II)ФТАЛОЦИАНИНОВ

© 2003 г. О. В. Петрова\*, Н. Ш. Лебедева\*, А. И. Вьюгин\*, В. Е. Майзлиш\*\*,  
Г. П. Шапошников\*\*

\* Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

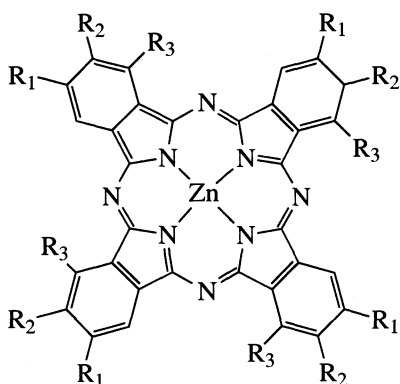
\*\* Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 30.07.2002 г.

Методом электронной спектроскопии изучено состояние карбоксизамещенных цинк(II)фталочиа-  
нинов в водно-этанольных растворах. Методом термогравиметрического анализа выявлены осо-  
бенности сольватационных взаимодействий карбоксизамещенных фталочиаанинов с этанолом. Вы-  
явлены специфические молекулярные комплексы тетразамещенных карбоксифталочиаанинов со  
спиртом, определен их состав и термическая устойчивость. Установлена зависимость комплексобо-  
разующих свойств цинк(II)фталочиаанинов от числа и взаимного расположения карбоксильных групп.

Способность макрогетероциклических соедине-  
ний к самоассоциации и к  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействию с  
другими ароматическими молекулами лежит в ос-  
нове многих биохимических процессов [1]. Поэто-  
му изучение фотосинтетического аппарата расте-  
ний, бактерий, поиск веществ, обладающих фо-  
тохимической активностью, и изучение степени  
агрегации их в растворах представляется актуаль-  
ным и перспективным. Известно, что добавление  
спирта влияет на состояние макроциклических мо-  
лекул в растворах, причем может, как способст-  
вовать [2], так и препятствовать процессу димери-  
зации [3]. Информация о состоянии карбоксизаме-

щенных фталочиаанинов (ZnPc) в водно-этанольных  
растворах и особенностях сольватационных взаи-  
модействий фталочиаанинов со спиртами в литера-  
туре отсутствует. Поэтому задача настоящего иссле-  
дования заключается в изучении влияния положения  
карбоксильных заместителей цинк(II)фталочиаани-  
нов на склонность данных макроциклических ве-  
ществ к ассоциации в водно-спиртовых раство-  
рах. В качестве объектов исследования были  
выбраны: цинк(II)тетра-4-карбоксифталочиаанин  
(Zn(4-COOH)<sub>4</sub>Pc) (I), цинк(II)тетра-3-карбокси-  
фталочиаанин (Zn(3-COOH)<sub>4</sub>Pc) (II) и цинк(II)окта-  
4,5-карбоксифталочиаанин (Zn(4,5-COOH)<sub>8</sub>Pc) (III)



Zn(4-COOH)<sub>4</sub>Pc: R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = H, R<sub>2</sub> = COOH, (I)  
Zn(3-COOH)<sub>4</sub>Pc: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = COOH, (II)  
Zn(4,5-COOH)<sub>8</sub>Pc: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = COOH, R<sub>3</sub> = H, (III)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые карбоксизамещенные цинк(II)фта-  
лоцианины синтезированы и очищены в соответ-  
ствии с рекомендациями [4]. Кристаллические об-  
разцы сушили до постоянного веса в вакууме при  
343–353 К с целью удаления молекул растворителя.

Этанол высушивали при кипячении над безвод-  
ным CuSO<sub>4</sub>, затем дважды перегоняли над CaO,  
осушивание проводили металлическим натрием.  
Для приготовления растворов использовали биди-  
стиллированную, деионизированную воду.

Образцы кристаллосольватов готовили по тра-  
диционной методике, описанной в [5, 6] для ДСК

и рентгеноструктурного анализа кристаллосольватов металлопорфиринов, заключающейся в медленной кристаллизации из насыщенных растворов. Термогравиметрические исследования выполняли на дериватографе 1000D, MOM, Венгрия. При изучении термической устойчивости ZnPc навеска образца составляла 15–20 мг, скорость нагрева 5 К/мин. При исследовании кристаллосольватов масса образца составляла от 150 до 200 мг, скорость нагрева 0.6 К/мин. В данной работе в качестве теоретической базы термогравиметрического исследования использована зависимость скорости испарения от давления насыщенного пара растворителя, чувствительного к различиям в состоянии испаряемых молекул [7, 8]. Обработка термогравиметрических данных проведена с использованием программы "Microsoft Excel", позволившей с коэффициентом корреляции не менее 0.998 определить значения тангенса угла наклона прямых и рассчитать изменения энтальпии ( $\Delta_{исп}H$ ) в процессе испарения растворителя из кристаллосольватов. Подробное описание методики эксперимента и расчетов погрешностей представлено в [8]. Электронные спектры поглощения регистрировались на приборе Specord M 40.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) фталоцианинов состоят из нескольких полос, среди которых наиболее интенсивными являются полосы, локализованные в УФ-области: С-полоса (200–220 нм), L-полоса (240–250 нм), N-полоса (270 нм), В-полоса, или полоса Core (300–320 нм) и в видимой области Q-полоса (650–700 нм). Неоднократно проводились расчеты методом Паризера–Парра–Попла и неэмпирическим методом [9, 10], показавшие, что В- и Q-полосы поглощения вызваны переходом электронного возбуждения с высшей заполненной на низшую вакантную орбиталь [11, 12]. Результирующие электронные состояния таковы, что диполи либо гасят друг друга, либо взаимно усиливают. Этот факт является причиной появления колебательных спутников В- и Q-полос –  $V_x$ ,  $V_y$ ,  $Q_x$  и  $Q_y$ . В контексте данной работы наибольший интерес представляет анализ интенсивности и положения Q-полосы поглощения, обусловленной электронными переходами  $\pi \rightarrow \pi^*$ , так как именно эта полоса наиболее чувствительна к состоянию  $\pi$ -электронной системы макроцикла фталоцианина. Макрогетероциклические молекулы типа фталоцианинов склонны к агрегации в водных средах. Полосы поглощения в ЭСП димерной и мономерной форм фталоцианинов в водных средах перекрываются [11, 13–15]. Причем димерная форма MPc имеет максимум поглощения в области более коротких длин волн по сравнению с мономерной формой MPc [13–15].

В водно-щелочных растворах карбоксизамещенные фталоцианины растворяются за счет образования соответствующих солей. Электронный спектр поглощения  $Zn(3-COONa)_4Pc$  и  $Zn(4,5-COONa)_8Pc$  содержит интенсивную Q-полосу при 669 и 678 нм и  $Q_x$ -полосу при 627 и 636 нм соответственно. Отношение  $lg \epsilon_1 / lg \epsilon_2$  для  $Zn(3-COONa)_4Pc$  составляет 1.2 и для  $Zn(4,5-COONa)_8Pc$  отношение  $lg \epsilon_1 / lg \epsilon_2 = 5.4$ . Вид электронных спектров поглощения  $Zn(3-COONa)_4Pc$  и  $Zn(4,5-COONa)_8Pc$  и отношение  $lg \epsilon_1 / lg \epsilon_2 > 1$  позволяет заключить, что указанные соединения в водно-щелочных растворах преимущественно находятся в мономерной форме. Напротив, для ЭСП водно-щелочных растворов  $Zn(4-COONa)_4Pc$  отношение  $lg \epsilon_1 / lg \epsilon_2 = 0.84$  свидетельствует о том, что молекулы  $Zn(4-COONa)_4Pc$  преимущественно находятся в димерном состоянии.

Добавление спирта в водно-щелочные растворы ZnPc вызывает различные спектральные изменения. Вид ЭСП  $Zn(4,5-COONa)_8Pc$  при добавлении небольших количеств этанола до объемного соотношения спирт : вода 0.05 : 1 не изменяется. При дальнейшем увеличении концентрации спирта происходит резкое уменьшение интенсивности поглощения в видимой области (рис. 1), обусловленное уменьшением растворимости цинк(II)-4,5-октакарбоксифталоцианина. По-видимому, добавление спирта приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости и степени ионизации карбоксильных групп фталоцианина, вследствие чего электростатическое отталкивание между карбоксильными группами соседних молекул становится менее эффективным и происходит агрегация  $Zn(4,5-COONa)_8Pc$ .

Добавление спирта в водно-щелочной раствор  $Zn(4-COONa)_4Pc$  до соотношения 0.3 : 1 вызывает следующие спектральные изменения: возрастает интенсивность полосы 678 нм и уменьшается интенсивность полосы поглощения 635 нм. Эти изменения отражают переход димерной формы  $Zn(4-COONa)_4Pc$  в мономерную (рис. 2). Титрование этанолом водно-щелочных растворов  $Zn(4-COONa)_4Pc$  изобестическое. Данный факт позволяет предположить, что молекулы этанола специфически сольватируют  $Zn(4-COONa)_4Pc$ . Специфическая сольватация  $Zn(4-COONa)_4Pc$  этанолом может осуществляться за счет координации электронодонорных молекул спирта на центральном ионе металла в составе фталоцианина или за счет образования водородных связей между молекулами спирта и периферийными карбоксильными группами MPc. И в том, и в другом случае координированные молекулы спирта будут препятствовать димеризации молекул ZnPc. Дальнейшее добавление спирта в водно-щелочные растворы  $Zn(4-COONa)_4Pc$  до объемного соотношения, превышающего 0.3 : 1, вызывает агрегацию  $Zn(4-COONa)_4Pc$  в растворе.

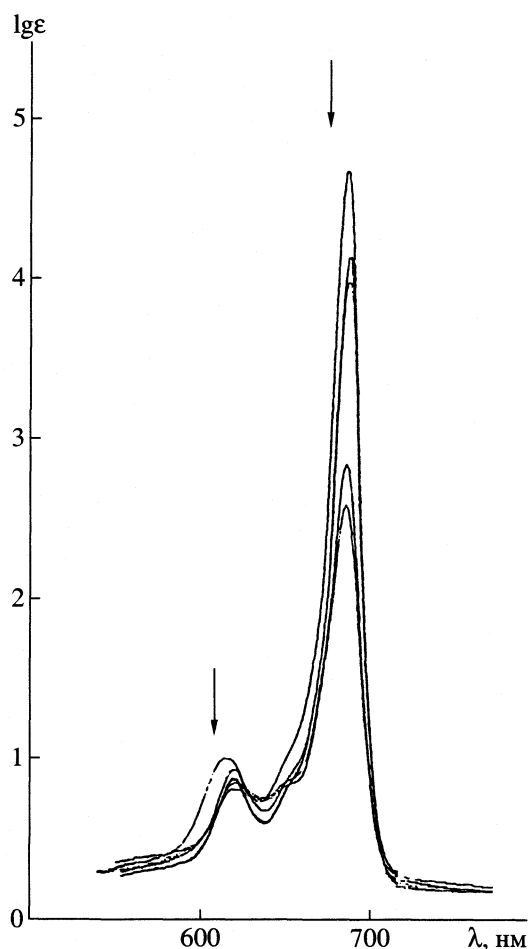


Рис. 1. ЭСП водно-щелочных растворов  $Zn(4,5-COONa)_8Pc$  при титровании этанолом.

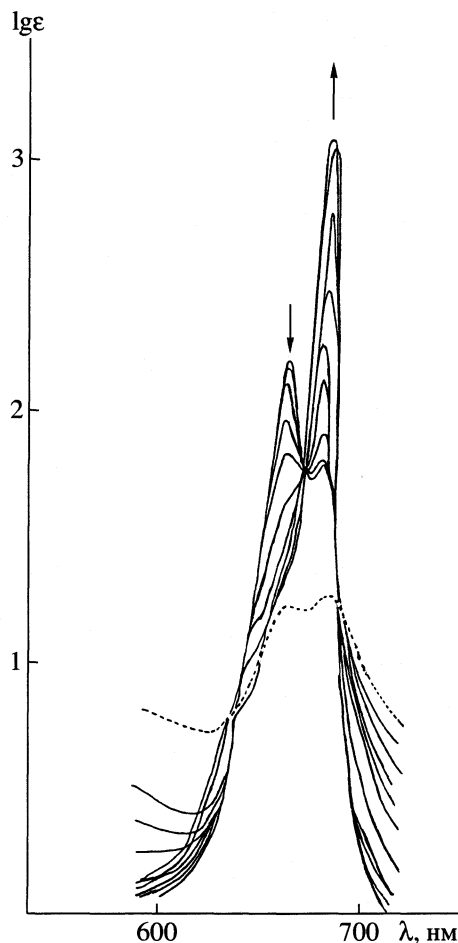


Рис. 2. ЭСП водно-щелочных растворов  $Zn(4-COONa)_4Pc$  при титровании этанолом; сплошные линии – ЭСП  $Zn(4-COONa)_4Pc$  в  $NaOH_{водн}$ -спиртовом растворе (количество спирта увеличивается от 0 до 0.3 : 1 (по объему), пунктирная линия – ЭСП  $Zn(4-COONa)_4Pc$  в  $NaOH_{водн}$ -спиртовом растворе (спирт :  $NaOH_{водн}$  = 7 : 1).

Вероятно, агрегация обусловлена теми же причинами, что и в случае  $Zn(4,5-COONa)_8Pc$ .

Введение в водно-щелочной раствор  $Zn(3-COONa)_4Pc$  добавок спирта (до объемного соотношения спирт : водно-щелочной раствор 1 : 7) приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения при 669 нм, дальнейшее увеличение концентрации этанола в растворе до соотношения 1 : 1 приводит к гипсохромному сдвигу  $Q_x$ -полосы и почти полному исчезновению  $Q_x$ -полосы. Титрование этанолом водно-щелочного раствора  $Zn(3-COONa)_4Pc$ , так же как и в случае  $Zn(4-COONa)_4Pc$  изобестическое. При достижении объемного соотношения спирт : водно-щелочной раствор 9 : 1 происходит агрегация молекул  $Zn(3-COONa)_4Pc$ . Меньшая зависимость состояния  $Zn(3-COONa)_4Pc$  от концентрации этанола по сравнению с  $Zn(4-COONa)_4Pc$  и  $Zn(4,5-COONa)_8Pc$  обусловлена меньшей зависимостью процессов ассоциации  $Zn(3-COONa)_4Pc$  от степени ионизации карбоксильных групп.

Исследование специфических сольватационных взаимодействий макроциклических молекул с нейтральными лигандами всегда сопряжено с рядом методологических и экспериментальных трудностей, особенно в случае карбоксизамещенных фталоцианинов. Так, необходимый для растворения избыток щелочи не позволяет зарегистрировать ЯМР-спектр карбоксифталоцианина, который закрыт широкой полосой  $NaOH$ . Высокая флуоресценция карбоксизамещенных металлофталоцианинов не позволяет получить КР-спектры данных соединений и их молекулярных комплексов. Электрохимические методы применять для изучения сольватационных взаимодействий карбоксизамещенных фталоцианинов с этанолом довольно сложно, так как щелочь и фоновый электролит будут вносить основной вклад в электропроводность фталоцианинсодержащих растворов, и зафиксировать на этом фоне изменение степени ио-

низации периферийных заместителей металлофталоцианина практически невозможно. Поэтому для уточнения механизма влияния этанола на состояние ZnPc был выбран метод термогравиметрического анализа. Метод позволяет получить энтальпии испарения, характеризующие энергии взаимодействия растворитель – растворитель или растворитель – макроцикл (при испарении из кристаллосольвата). Измеряемая величина  $\Delta_{\text{исп}}H$  содержит два вклада: энергию межмолекулярного взаимодействия и работу на расширение при переходе вещества в газообразное состояние. Последний вклад незначителен [16] (до 1–3 кДж/моль) и им можно пренебречь. Отнесение наблюдаемых изменений на кривых DTG и DTA к процессам удаления молекул спирта из кристаллосольватов невозможно без наличия информации о термической устойчивости исследуемых ZnPc. В связи с тем, что данные по термоокислительной деструкции Zn(3-COOH)<sub>4</sub>Pc, Zn(4-COOH)<sub>4</sub>Pc, Zn(4,5-COOH)<sub>8</sub>Pc не удалось обнаружить в научной литературе, было проведено дополнительное исследование. Термическая деструкция ZnPc начинается при температурах ( $t_d$ ) выше 217°C, после достижения температуры  $t_d$  ЭСП цинк(II)фталоцианинов не воспроизводятся. Высокая устойчивость ZnPc к термоокислительной деструкции позволила провести термогравиметрическое исследование кристаллосольватов указанных ZnPc со спиртом (таблица). Дериватограммы кристаллосольватов Zn(3-COOH)<sub>4</sub>Pc, Zn(4-COOH)<sub>4</sub>Pc, Zn(4,5-COOH)<sub>8</sub>Pc со спиртом различны. Процесс удаления молекул этанола из кристаллосольвата с Zn(4,5-COOH)<sub>8</sub>Pc протекает в один этап (рис. 3), при этом  $\Delta_{\text{исп}}H$  практически не отличается от  $\Delta_{\text{исп}}H$  индивидуального растворителя. Таким образом, можно сделать вывод о том, что Zn(4,5-COOH)<sub>8</sub>Pc не образует специфических комплексов с этанолом. Отсутствие специфической сольватации молекулами спирта периферийных карбоксильных групп фталоцианина, возможно, обусловлено образованием внутримолекулярных водородных связей между соседними карбоксильными группами.

Процесс удаления этанола из кристаллосольватов Zn(4-COOH)<sub>4</sub>Pc протекает в две стадии. На первом этапе удаляются универсально взаимодействующие молекулы растворителя ( $\Delta_{\text{исп}}H = 42$  кДж/моль,  $t = 15$ –30°C). Процесс разрушения специфического комплекса протекает отдельным этапом при более высоких температурах и характеризуется  $\Delta_{\text{исп}}H$ , значительно отличающейся от величины  $\Delta_{\text{исп}}H$  чистого растворителя [17]. Состав выявленного комплекса позволяет констатировать, что Zn(4-COOH)<sub>4</sub>Pc специфически сольватируется молекулами этанола за счет образования водородных связей между молекулами спирта и карбоксильными заместителями макроцикла. Очевидно, специфическая сольватация Zn(4-COOH)<sub>4</sub>Pc молекулами этанола создает стерические препят-

Физико-химические характеристики молекулярных комплексов карбоксизамещенных цинк(II)фталоцианинов со спиртом

Цинк(II)-фталоцианин	Zn(II)Pc : C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$t_p$ , °C	$\Delta_{\text{исп}}H$ , кДж/моль
Zn(4-COOH) <sub>4</sub> Pc	1 : 4	70	86.7
Zn(3-COOH) <sub>4</sub> Pc	1 : 5	56	86.9
	1 : 1	76	106.2

Обозначения:  $t_p$  – температура разрушения комплекса,  $\Delta_{\text{исп}}H$  – изменение энтальпии при испарении растворителя из кристаллосольвата ( $\pm 1.5$ –2.8 кДж/моль).

ствия  $\pi$ - $\pi$ -димеризации и вызывает указанные выше спектральные изменения.

В отличие от Zn(4-COOH)<sub>4</sub>Pc и Zn(4,5-COOH)<sub>8</sub>Pc удаление этанола из кристаллосольвата Zn(3-COOH)<sub>4</sub>Pc протекает в три отдельных этапа (рис. 4). Первый этап относится к процессу удаления молекул этанола, универсально взаимодействующих с Zn(3-COOH)<sub>4</sub>Pc ( $\Delta_{\text{исп}}H = 42$  кДж/моль,  $t = 15$ –36°C). На втором этапе происходит удаление четырех энергетически равноценно связанных молекул этанола из специфического комплекса Zn(3-COOH)<sub>4</sub>Pc · 5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Близкие значения из-

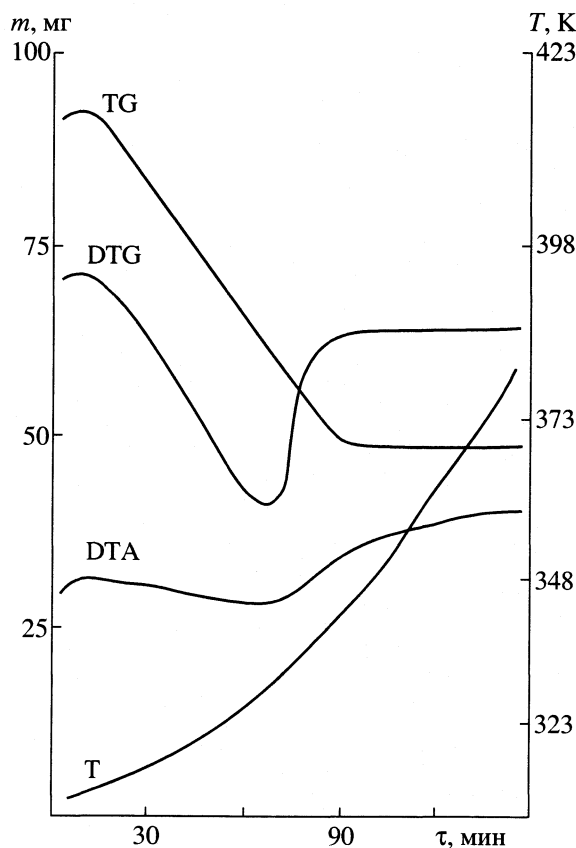


Рис. 3. Дериватограмма кристаллосольвата Zn(4,5-COOH)<sub>8</sub>Pc со спиртом.

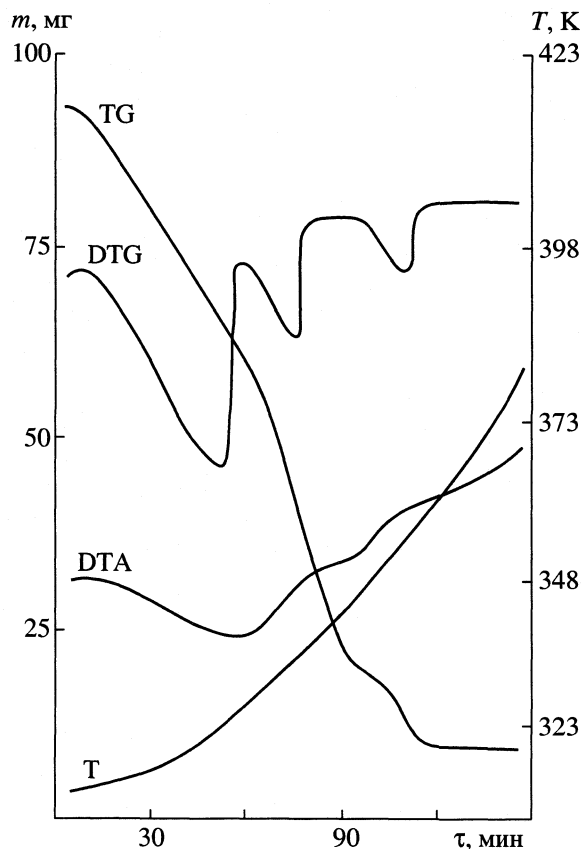


Рис. 4. Дериватограмма кристаллосольвата  $Zn(3-COONa)_4Pc$  со спиртом.

менения энтальпии в процессах испарения молекул этанола из кристаллосольватов  $Zn(3-COONa)_4Pc$  и  $Zn(4-COONa)_4Pc$  подтверждают предположения авторов статьи [18] о том, что карбоксильные заместители имеют схожие химические свойства независимо от положения в макрокольце. На третьем этапе происходит разрушение специфического комплекса  $Zn(3-COONa)_4Pc \cdot C_2H_5OH$ .

Известно, что способность к донорно-акцепторному взаимодействию цинк(II)фталоцианинов определяется величиной остаточного положительного заряда на ионе металла, т.е. зависит от прочности связей  $Zn^{2+}$ -фталоцианин. Передача суммарного отрицательного электронного эффекта замещения, приводящего к уменьшению электронной плотности в реакционном центре фталоцианина и способствующего увеличению координационной способности иона  $Zn^{2+}$ , эффективно осуществляется для *пара*- и *мета*-заместителей [19], т.е. большую координационную способность по отношению к молекулам этанола должны проявлять  $Zn(4-COONa)_4Pc$  и  $Zn(4,5-COONa)_8Pc$ . Полученные результаты свидетельствуют об обратном: из всех изученных карбоксизамещенных МРс наибольшую координационную способность прояв-

ляет  $Zn(3-COONa)_4Pc$ . Очевидно, что способность  $Zn(3-COONa)_4Pc$  координировать этанол не может быть обусловлена только электронными эффектами карбоксильных групп. Вероятно наличие объемной карбоксильной группы в трех положениях макроцикла нарушает планарность молекулы фталоцианина, при этом прочность  $\sigma$ -связей ион цинка – Pс ослабевает, остаточный положительный заряд на ионе металла становится менее компенсированным.

Проведенное исследование показало, что состояние  $ZnPc$  в водно-этанольных растворах определяется как структурными, так и сольватационными эффектами. Установленные закономерности могут быть полезными при подборе условий для проведения реакций, катализируемых водорастворимыми МРс.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wasiliewski M.R. // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 3. P. 435.
2. Karns G.A., Gallagher W.A., Elliott W.B. // Bioorg. Chem. 1979. V. 8. № 1. P. 69.
3. Broyde S.B., Brody S.S. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 9. P. 3334.
4. Leggett D.G., Kelly S.L., Shiue L.R. et al. // Talanta. 1983. V. 30. № 12. P. 579.
5. Ymai H., Sunohara A., Nakagawa S. // Thermochem. Acta. 1994. V. 240. P. 109.
6. Shiro Y., Sato F., Suzuki T., Streckas T.C. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 112. № 8. P. 2921.
7. Берг Л.Г. Введение в термогравиметрию. М.: Наука, 1969. С. 359.
8. Barannikov B.P., Vyugin A.I., Antina E.V., Krestov G.A. // Thermochim. Acta. 1990. V. 169. P. 103.
9. Henrichson A., Sundbuom M. // Theor. Chim. Acta. 1972. V. 27. P. 213.
10. Petke J.D., Maggiora G.M., Shipman G.M., Christoffersen R.E. // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 71. P. 64.
11. Cataldo F. // Dyes and Pigments. 1997. V. 34. № 1. P. 75.
12. Edwards L., Gouterman M. // J. Mol. Spectrosc. 1970. V. 33. P. 292.
13. Iliiev V., Mihaylova A., Bilyarska L. // J. Molec. Catal A: Chem. 2002. V. 184. P. 121.
14. Ozoemena K., Kuznetsova N., Nyokong T. // J. Photochem. And Photobiol A: Chem. 2000. V. 139. P. 217.
15. Hihara T., Okada Y., Morita Z. // Dyes nad Pigments. 2001. V. 50. P. 201.
16. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. школа, 1984. 295 с.
17. Стабников В.Н., Ройтер И.М., Процюк Т.Б. Этиловый спирт. М.: Наука, 1976. С. 25.
18. Ghosh A. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 17. P. 4691.
19. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.



СОЛЬВАТЫ В СИСТЕМЕ ФОРМАМИД–ВОДА  
ПО ДАННЫМ ПРОТОННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

© 2003 г. И. В. Сухно, В. Т. Панюшкин, В. Ю. Бузько, Т. Е. Джюев, И. А. Ковалева

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail: Sukhno@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 23.07.2002 г.

Методом протонной спин-спиновой релаксации изучена система формамид – вода при 298 и 308 К. Определены составы образующихся гетеросольватов, хорошо согласующиеся с расчетами методом молекулярной механики. Рассчитаны константы устойчивости (в мольно-долевой шкале), коэффициенты релаксационной эффективности и молярные амплитуды сигнала  $^1\text{H}$  ЯМР гетеросольватов.

Система формамид (Ф) – вода является объектом исследований на протяжении многих лет. Знание структурных и физических характеристик сольватов, образующихся в системе Ф– $\text{H}_2\text{O}$ , необходимо в связи с тем, что молекулы формамида служат образцами моделями при изучении пептидных образований в химии и физике протеинов [1, 2], а также гидрофильных и гидрофобных взаимодействий.

Структура жидкого формамида неоднократно изучалась различными экспериментальными методами. Результаты рентгенодифракционных методов показали, что структура жидкого формамида обусловлена цепными структурами и полимерными частицами [3, 4], что согласуется с данными ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния [5]. Эти результаты подтверждаются относительно высокой вязкостью (3.3 сП при 298 К), высокой диэлектрической проницаемостью (109 при 298 К) и низкими значениями коэффициента самодиффузии (по данным ЯМР [6, 7]) для чистого формамида.

Структура смесей формамид – вода до настоящего времени не изучена. Эндотермические эффекты смешения формамида с водой [8] свидетельствуют о разрушении структуры воды в результате специфических гидрофильных и гидрофобных взаимодействий. Уменьшение эндотермического эффекта смешения воды с формамидом при повышении температуры объясняют более прочной структурой смесей Ф– $\text{H}_2\text{O}$  по сравнению со структурой исходных компонентов [9]. Авторы [10], изучившие диэлектрические свойства системы формамид – вода, считают, что во всей области составов этой системы существуют смешанные ассоциаты из молекул исходных компонентов и полагают, что энергии Н-связей ассоциатов Ф–Ф, Ф– $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}$  близки по значениям ( $\approx 15.5$  кДж/моль).

По данным молекулярно-динамических расчетов [2] энергия Н-связей ассоциатов Ф– $\text{F}_n$  ( $n = 2, 3$ ) лежит в пределах 20.5–26.2 кДж/моль, что согласуется с данными работы [11], в которой определена величина одночастичного интеграла Кирквуда – Баффа [12, 13]  $G_{\text{Ф-Ф}}^{\infty} \approx 600 \text{ см}^3/\text{моль}$ , которая свидетельствует о предпочтительном образовании ассоциатов Ф–Ф в системе формамид – вода. Величины интегралов Кирквуда–Баффа

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} (g_{ij} - 1) 4\pi r^2 dr, \quad (1)$$

где  $g_{ij}$  – парная корреляционная функция, определяющая возможность связывания молекулы частицы  $i$  в элементе объема на расстоянии  $r$  до центра молекулы частицы  $j$  [13], были использованы для расчета параметров предпочтительной сольватации ассоциатов Ф– $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}$  и приведены в работе [14]. Данные [14] свидетельствуют, что образование ассоциатов  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}$  более предпочтительно, чем Ф– $\text{H}_2\text{O}$ , в области низких концентраций формамида ( $< 0.3$  мол. доли).

Таким образом, если термодинамические аспекты сольватации в системе формамид – вода достаточно хорошо освещены в литературе, то составы образующихся сольватов и их относительная устойчивость малоизучены. В [15, 16] была показана успешная применимость метода ядерной магнитной релаксации для изучения состава и структуры сольватов в бинарных системах вода – диполярный апротонный растворитель.

В данной работе для изучения состава сольватов и структурно-динамических свойств бинарной системы формамид – вода нами был применен метод протонной спин-спиновой магнитной релаксации.

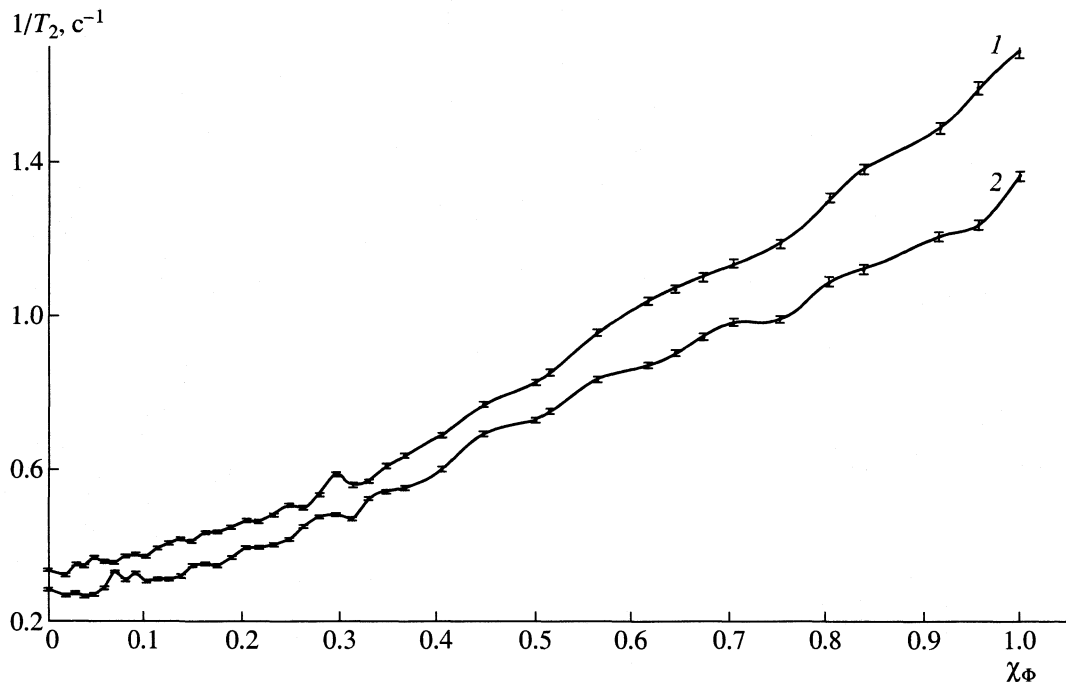


Рис. 1. Зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе формамид – вода от мольной доли формамида при 298 (1) и 308 К (2).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения времен спин-спиновой релаксации протонов проводили на импульсном когерентном релаксметре (НПК “Приборы”, Краснодар) с протонной стабилизацией резонансных условий на частоте 5.00 МГц по методу Карра–Парселла–Мейбума–Гилла [17] при 298 и 308 К. Погрешность определения времен спин-спиновой релаксации  $T_2$  составляла не более 1% при точности определения амплитуды  $A$  сигналов ЯМР 1%. Погрешность установки, стабилизации и измерения температуры составила  $\pm 0.2$  К. Растворы перед измерениями термостатировали в течение 4–5 ч. Влияние парамагнитного кислорода устраняли двукратным нагреванием растворов до кипения с последующим охлаждением в вакуумированном боксе. Для проведения эксперимента использовали бидистиллированную воду и формамид квалификации “х.ч.”, очистку которого в соответствии с рекомендациями работы [18] проводили двойной вакуумной перегонкой с осушкой промежуточного продукта молекулярными ситами “4А” и добавочно гидридом кальция. Содержание воды в полученном формамиде, определенное методами пикнометрии и рефрактометрии [18], не превышало 0.02 мас. %. Все растворы готовили объемным способом в расчете на общий объем 5.00 мл.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе Ф–Н<sub>2</sub>О при 298 и 308 К приведены на рис. 1, а зависимости амплитуды сигнала ПМР от состава системы Ф–Н<sub>2</sub>О – на рис. 2. Для характеристики специфических взаимодействий в изучаемой системе использовали разность между рассчитанной и экспериментальной скоростью спин-спиновой релаксации протонов

$$\Delta = \left(\frac{1}{T_2}\right)^{\text{расч}} - \left(\frac{1}{T_2}\right)^{\text{эксп}} = \left[ \frac{1}{T_{2\Phi}^0} \chi_{\Phi} + \frac{1}{T_{2\text{H}_2\text{O}}^0} (1 - \chi_{\Phi}) \right] - \left(\frac{1}{T_2}\right)^{\text{эксп}}, \quad (2)$$

где  $\chi_i$  – мольная доля,  $1/T_{2i}^0$  – скорость спин-спиновой релаксации протонов компонента  $i$ .

Зависимости параметра  $\Delta$  от состава системы Ф–Н<sub>2</sub>О приведены на рис. 3. Немонотонный характер приведенных зависимостей и наличие экстремальных точек свидетельствует об образовании устойчивых сольватов состава  $\Phi_m(\text{H}_2\text{O})_n$ , что связано с изменением времен жизни  $\tau_B$  молекул обоих компонентов в сольватных оболочках. Известно, что для процесса протонной спин-спиновой релаксации характерен канал релаксации, связанный с изменением времен жизни молекул раство-

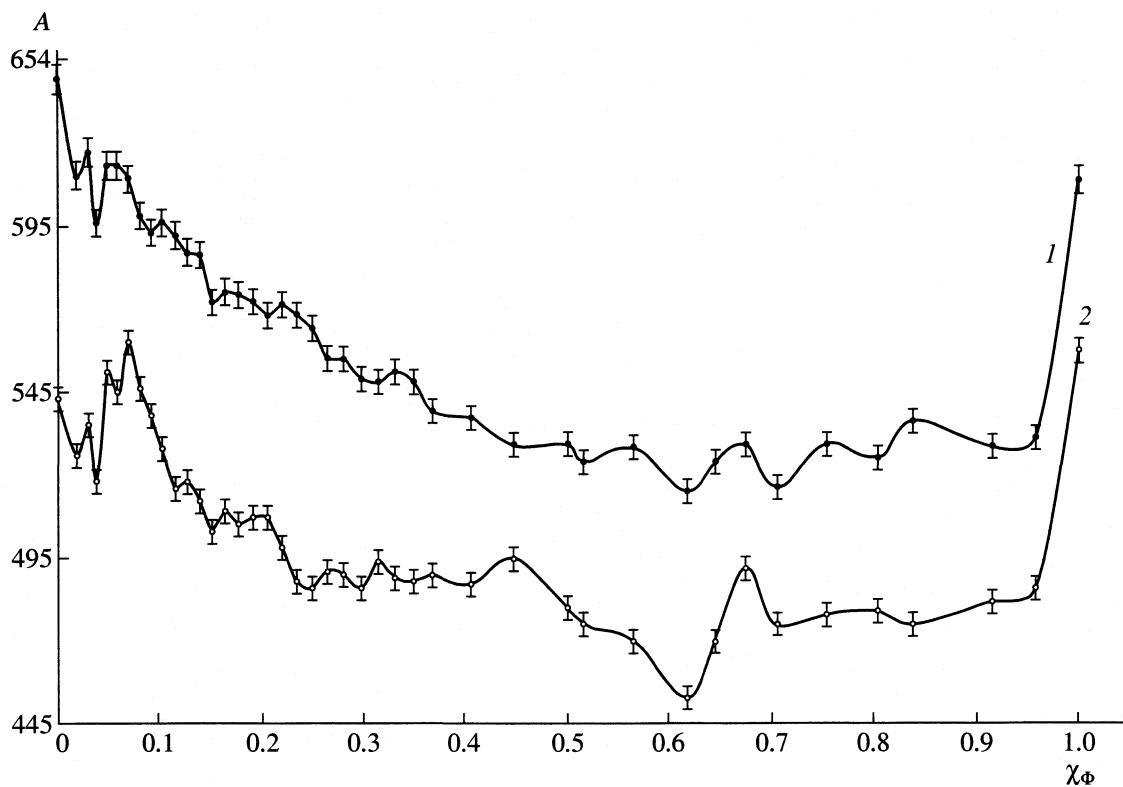


Рис. 2. Зависимости амплитуды сигнала ПМР от состава системы формамид – вода при 298 (1) и 308 К (2).

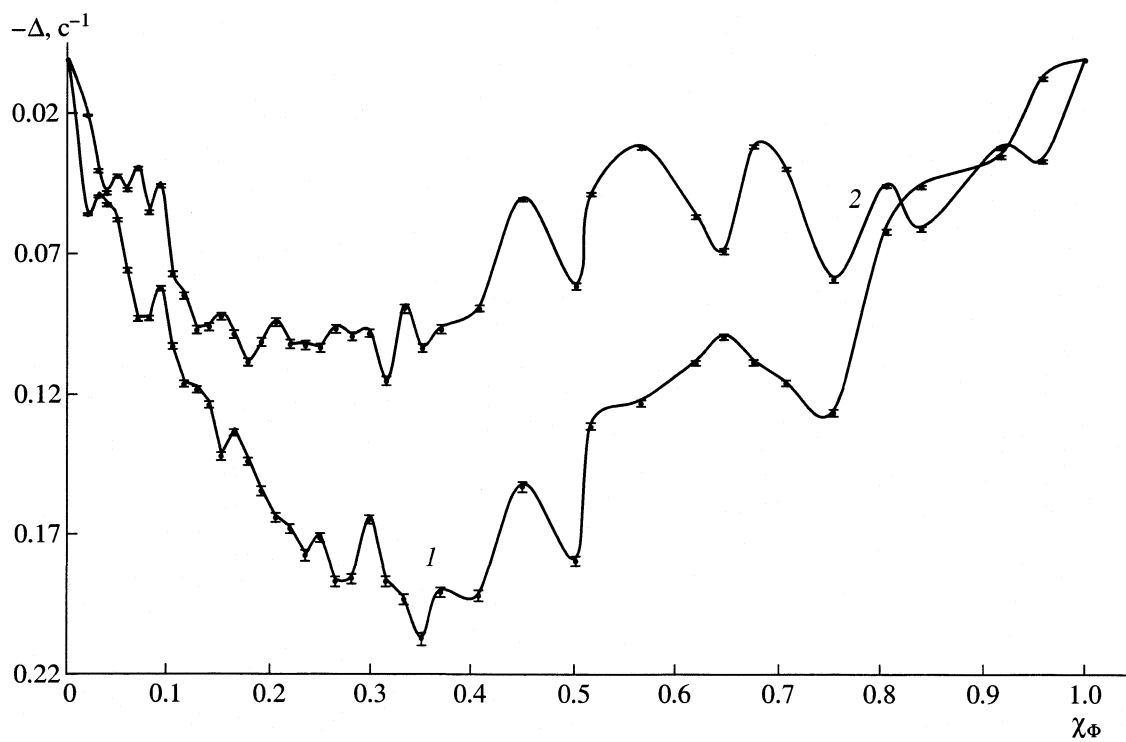


Рис. 3. Зависимости параметра Δ от состава системы формамид – вода при 298 (1) и 308 К (2).

Логарифмы констант устойчивости и релаксационные параметры гетеросольватов в системе формамид (Ф) – вода ( $K_{32}^{\circ}$ , л/(моль с))

Состав	lg K	$K_{32}^{\circ}$	$A_2^{\circ}$	lg K	$K_{32}^{\circ}$	$A_2^{\circ}$
	298 К			308 К		
$\Phi(\text{H}_2\text{O})_{20}^*$	10.50	7.07	1360	10.41	1.059	674
$\Phi(\text{H}_2\text{O})_5$	7.80	2.443	3720	9.86	2.029	3124
$\Phi(\text{H}_2\text{O})_2$	6.45	1.586	146	6.61	1.531	1437
$\Phi\text{H}_2\text{O}$	5.34	1.743	22880	0.82	7.364	162
$\Phi_2\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	6.50	1.392	424
$\Phi_3\text{H}_2\text{O}$	13.13	1.611	655	0.38	1.801	568

\* При 308 К –  $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{14}$ .

рителя  $\tau_B$  в структурных образованиях по сравнению с объемом раствора [19, 20], обуславливающий скалярный вклад в скорость спин-спиновой релаксации, вызванной наличием изотопа  $^{17}\text{O}$  в молекулах компонентов [21] исследуемой системы.

Таким образом, если концентрационная зависимость скорости спин-решеточной релаксации протонов в бинарных системах вода – органический растворитель практически всегда монотонна, без резких экстремумов [15, 22, 23] (поскольку время жизни  $\tau_B$  не является корреляционным временем для процесса спин-решеточной релаксации [20]), то на концентрационной зависимости скорости спин-спиновой релаксации, а следовательно, и параметра  $\Delta$ , исчезновение или появление каких-либо структурных образований, для которых  $\tau_{Bi} \neq \tau_{Bi}^0$ , может приводить к появлению экстремальных точек ( $\tau_{Bi}^0$  – время жизни молекул  $i$ -компонента в собственном объеме). Подобные рассуждения можно применить и для объяснения концентрационной зависимости амплитуды сигнала ЯМР, так как в бинарной системе ядерных спинов отношение времени спин-спиновой релаксации  $i$ -го компонента  $T_{2i}$  к амплитуде его сигнала ЯМР  $A_i$  есть функция обобщенных параметров: отношения времен релаксации компонентов  $i$  и  $j$  ( $T_{2i}/T_{2j}$ ), относительной скорости обмена между состояниями и величин заселенности микрофаз [24, 25].

Концентрационная зависимость параметра  $\Delta$  свидетельствует об интенсивном разрушении структуры жидкой воды молекулами формамида до  $\chi_{\Phi} = 0.5$  мол. доли вследствие эффекта гидрофобной гидратации, что подтверждается отрицательными значениями  $\Delta$ . Вода также разрушает структуру жидкого формамида. Максимум разупо-

рядочности структуры обоих компонентов находится в области 0.25–0.40 (298 К) и 0.15–0.35 мол. доли формамида (308 К), что согласуется с данными ультразвуковых исследований [26].

Расчеты состава сольватов по положению экстремумов на концентрационных зависимостях  $\Delta$  и обработка экспериментальных данных методом математического моделирования по программе SPRESSP (Ю.И. Сальников, Казанский государственный университет [27]) приводят к совпадающим результатам. Применимость данной методики расчетов ассоциативных равновесий показана в работах [16, 28] на примерах систем вода – дипольный апротонный растворитель.

Расчитанные константы устойчивости сольватов в мольно-долевой шкале, коэффициенты релаксационной эффективности  $K_{32}^0$  и молярные амплитуды  $A_2^0$  сигнала  $^1\text{H}$  ЯМР соответствующих сольватов приведены в таблице. Погрешность в определении логарифма констант устойчивости составила 2%, релаксационных параметров – 5%. Диаграммы распределения сольватов в системе формамид – вода при 298 и 308 К приведены на рис. 4, 5. При увеличении температуры изменяется состав преобладающих сольватов и их относительные устойчивости. Наиболее устойчивы сольваты составов  $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{20}$  и  $\Phi(\text{H}_2\text{O})_5$  (298 К),  $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{14}$  и  $\Phi(\text{H}_2\text{O})_5$  (308 К). Обращает на себя внимание значительная устойчивость сольвата  $\Phi_3\text{H}_2\text{O}$ , реализующегося при 298 К. Уменьшение тенденции разрушения структуры обоих компонентов при повышении температуры согласуется с данными [8, 9].

Составы сольватов были также рассчитаны методом молекулярной механики в приближении силового поля MM+, входящим в программный пакет HyperChem 5.2 for Windows [29]. Использовалась модель изолированного кластера [30], где в кубической боксе с периодическими условиями помещалась молекула формамида с различным числом молекул воды. Использовался потенциал межчастичных взаимодействий TIP3P (300 К) [31]. Энергия специфических взаимодействий рассчитывалась как

$$E_{\text{int}} = E(\Phi + n\text{H}_2\text{O}) - E(\Phi) - E([\text{H}_2\text{O}]_n), \quad (3)$$

где  $E(\Phi)$  – энергия молекулы формамида в боксе данного размера,  $E([\text{H}_2\text{O}]_n)$  – энергия кластера молекул воды в боксе данного размера без молекулы формамида,  $E(\Phi + n\text{H}_2\text{O})$  – энергия системы  $\Phi$ – $n\text{H}_2\text{O}$ .

По данным расчета метода молекулярной механики наиболее устойчивы гетеросольваты  $\Phi(\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $n = 1, 2, 3, 5, 10, 14, 16$  и 20. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ПМР-релаксации.

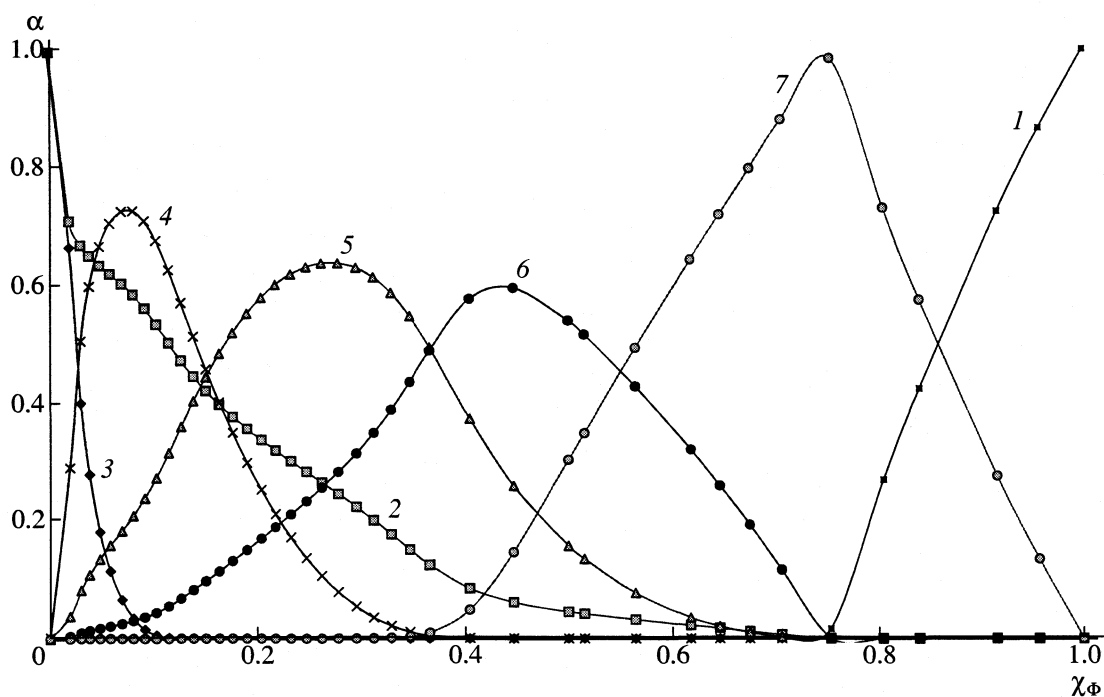


Рис. 4. Диаграмма распределения сольватов в системе формамид (Ф) – вода при 298 К; 1 – Ф, 2 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 4 –  $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_5$ , 5 –  $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2$ , 6 –  $\text{F}\text{H}_2\text{O}$ , 7 –  $\text{F}_3\text{H}_2\text{O}$ .

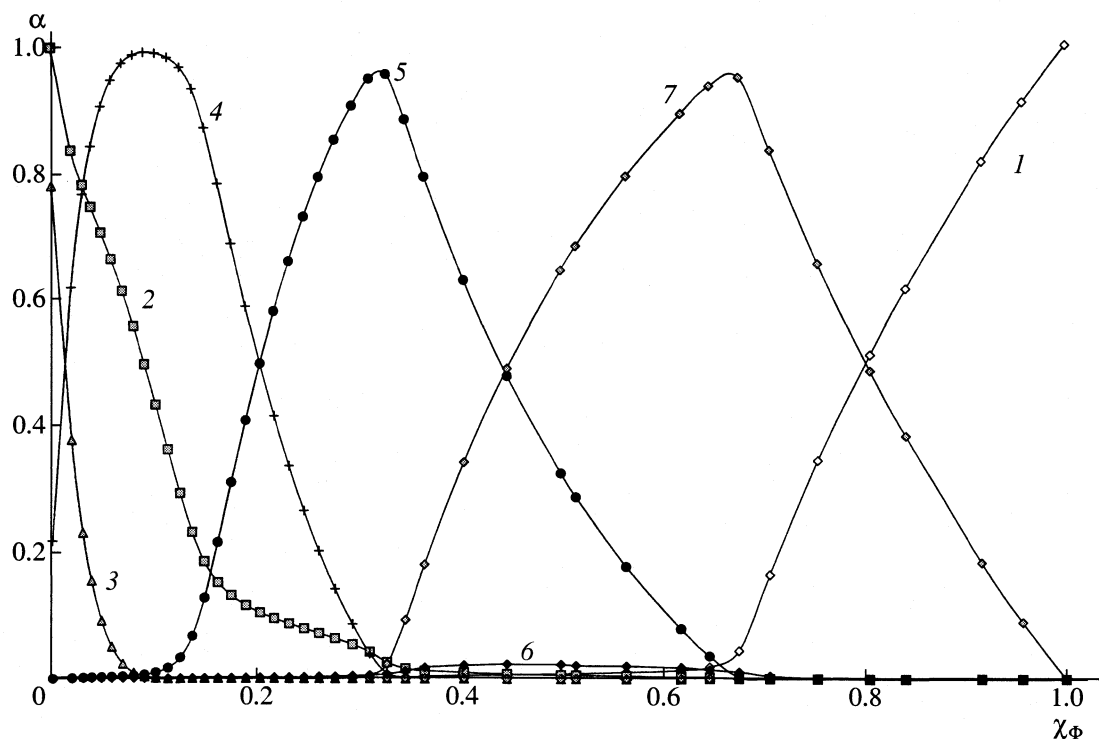


Рис. 5. Диаграмма распределения сольватов в системе формамид (Ф) – вода при 308 К; 1 – Ф, 2 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{14}$ , 4 –  $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_5$ , 5 –  $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2$ , 6 –  $\text{F}\text{H}_2\text{O}$ , 7 –  $\text{F}_2\text{H}_2\text{O}$ .

На основе полученных релаксационных параметров и рассчитанных констант устойчивости сольватов в системе формамид – вода возможна

количественная оценка параметров предпочтительной сольватации компонентов изученной бинарной системы, а также расчет интегралов меж-

частичных взаимодействий Кирквуда–Баффа по данным лишь одного независимого метода ядерной магнитной релаксации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kessler M.M., Puhovski Y.P., Kiselev M.A., Vaisman I.I.* Chemistry of nonaqueous solutions: current progress / Ed. by A.I. Popov and G. Mamontov. N.Y.: VCH, 1994. P. 307.
2. *Puhovski Y.P., Rode B.M.* // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 61.
3. *Desando R.J., Brewn G.H.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1088.
4. *Ohtaki H., Funaki A., Rode B.M., Reibnegger G.J.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 2116.
5. *Nielsen O.F., Christensen D.H., Rasmussen O.H.* // J. Mol. Struct. 1991. № 242. P. 273.
6. *Wiesmann F.J., Zeidler M.D., Bertagnolli H., Chieux P.* // Mol. Phys. 1986. № 57. P. 275.
7. *Hippler M., Hertz H.G.* // Z. Physik. Chem. 1992. № 175. S. 25.
8. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. 256 с.
9. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
10. *Ястремский П.С., Верстаков Е.С., Кесслер Ю.М.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 2950.
11. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. P. 2215.
12. *Ben Naim A.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 4884.
13. *Patil K.J.* // J. Solution. Chem. 1981. № 10. P. 315.
14. *Marcus Y.* // Monatsh. Chem. 2001. V. 132. P. 1387.
15. *Мишустин А.Н., Кесслер Ю.М.* // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 2. С. 205.
16. *Девятов Ф.В., Непряхин А.Е., Мустафина А.Р., Сальников Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 853.
17. *Чижик В.И.* Ядерная магнитная релаксация. Л.: Наука, 1991. 254 с.
18. *Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. С. 234.
19. *Gordalla B.C., Zeidler M.D.* // Mol. Phys. 1991. V. 74. P. 975.
20. *Banchi L., Bertini I., Luchinat C.* // Coord. Chem. Rev. 1996. № 150. P. 77.
21. *Meiboom S.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 375.
22. *Goldammer E.V., Zeidler M.D.* // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1969. № 73. S. 4.
23. *Zeidler M.D.* // Ibid. 1971. № 75. S. 229.
24. *Mc Connel H.M.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 3. P. 430.
25. *Woessner D.E.* // Ibid. 1961. V. 53. № 1. P. 41.
26. *Kawaizumi F., Ohno M., Migahara Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50. № 9. P. 2229.
27. *Сальников Ю.И., Глебов А.А., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1989. 288 с.
28. *Непряхин А.Е., Мустафина А.Р., Девятов Ф.В.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии и применению неводных растворов. Харьков, 1989. С. 55.
29. *HyperChem Release 5.2 for Windows. Reference Manual.* Hypercube, 1998. 656 p.
30. *Gresh N., Leboeuf M., Salahub D.* Energetics and Structure in Model Neutral, Anionic, and Cationic H-bonded Complexes. A Combined ab initio, SCF/MP2 Supermolecular, Density Functional, and Molecular Mechanics Investigation. ACS Monograph, 1994. 82 p.
31. *Jorgenson W.L.* // Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+542.43

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА  
С ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОСИСТЕМАМИ,  
ВКЛЮЧАЮЩИМИ РОДИЙ, ПАЛЛАДИЙ И МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ Ib

© 2003 г. Е. И. Кочеткова, Н. П. Соколова

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 26.09.2002 г.

Методом ИК-спектроскопии изучены особенности хемосорбции монооксида углерода на полиметаллических наносистемах RhPdCu/SiO<sub>2</sub>, RhPdAg/SiO<sub>2</sub> и RhPdAu/SiO<sub>2</sub>. С помощью анализа зависимостей волновых чисел и интегральных интенсивностей полос поглощения установлено, что характер разрушения адсорбционного слоя, включающего дикарбонильные формы, различен для всех трех систем. Обнаружено, что взаимодействие молекул СО с тройными наносистемами отличается от хемосорбции этого газа на биметаллических адсорбентах на основе тех же металлов. Произведено сравнение тройных полиметаллических систем. При всей сложности исследованных наносистем обнаружена определенная взаимосвязь между спектральными характеристиками и температурами десорбции для линейных форм адсорбированного монооксида углерода в поверхностном комплексе RhCO.

ИК-спектры хемосорбированного монооксида углерода часто используются для изучения состояния поверхности и природы активных центров металлических и оксидных наносистем, так как адсорбция молекул СО селективна и ее частота валентных колебаний чувствительна как к структуре и составу центров, так и к их изменению.

Для корректного использования тест-молекул необходимо учитывать особенности их взаимодействия с поверхностью, в том числе изменение структуры и состава активных центров в процессе "адсорбция–десорбция". В последнее время интенсивно исследуется поверхность биметаллических адсорбентов и катализаторов. К сожалению, информация о более сложных системах практически отсутствует.

В данной работе изучены особенности взаимодействия молекулы СО со сложными металлическими наносистемами, включающими Rh, Pd и металлы Ib подгруппы. Введение меди, золота и серебра существенно изменяет поверхностные свойства системы RhPd/SiO<sub>2</sub>, что было показано в [1–5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

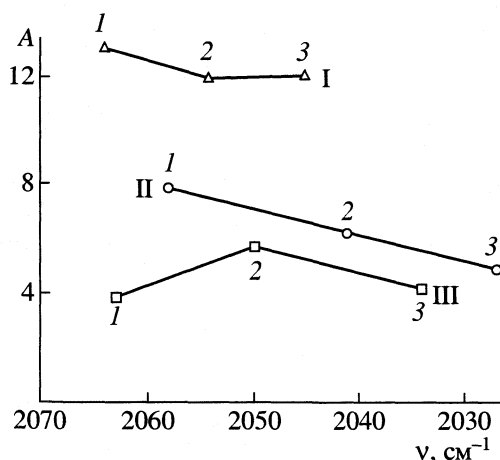
Образцы для исследования готовили пропитыванием аэросила смесью растворов хлористого родия, хлористого палладия, азотно-кислой меди, золотохлористоводородной кислоты и азотнокислого серебра так, чтобы содержание каждого металлического компонента в системах отвечало отношению 1 : 1 : 1 (по массе). Общая концентрация металлических компонентов по отношению к носителю (SiO<sub>2</sub>) составляла 10 мас. %. Адсорбенты

после пропитывания высушивали на воздухе при 60°C, затем прессовали в таблетки и помещали в специальную кварцевую кювету, присоединенную к высоковакуумной установке, где проводили восстановление электролитическим водородом при постепенном повышении температуры до 350°C. В экспериментах использовалась обычная вакуумная установка, выполненная из молибденового стекла, позволяющая достигать вакуума 10<sup>-7</sup> Торр.

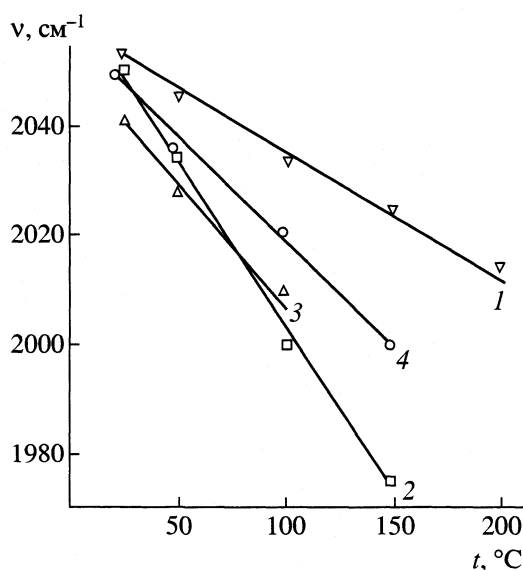
Спектры измеряли на спектрофотометре фирмы Перкин–Элмер-983. Накопление, вычитание фона, сглаживание осуществляли на ЭВМ. Адсорбцию газа проводили при температуре ~20°C и давлении 40 Торр. ИК-спектры СО изучали после адсорбции и десорбции при различных температурах. Эти опыты проводили таким образом, что после регистрации фонового спектра и спектров адсорбированных форм при температуре адсорбции, образец при откачке нагревали и выдерживали при определенной температуре (*t*<sub>дес</sub>) один час. После этого его охлаждали до температуры ~20°C и регистрировали спектр. Затем процедуру повторяли при более высокой температуре.

Таким образом, результаты экспериментов представляют собой серии ИК-спектров адсорбированных слоев в зависимости от температуры десорбции (спектры измерены с интервалом 25 и 50°C вплоть до полного исчезновения полос поглощения).

Ввиду сложности спектров (перекрывание соседних полос) для количественной оценки интенсивностей полос поглощения различных форм адсорбированного монооксида углерода и изучения



**Рис. 1.** Тенденция изменения интегральной интенсивности (A) и волнового числа максимума полосы поглощения валентных колебаний связи С–О в поверхностных комплексах RhCO для систем CO/RhPdAg/SiO<sub>2</sub> (I), CO/RhPdAu/SiO<sub>2</sub> (II) и CO/RhPdCu/SiO<sub>2</sub> (III): 1 –  $p_{\text{CO}} = 40$  Торр, 25°C; 2 и 3 – откачка при 25°C и 50°C соответственно.



**Рис. 2.** Сдвиг положения полосы поглощения валентных колебаний связи С–О в поверхностных комплексах RhCO в зависимости от температуры десорбции для систем: 1 – CO/RhPdAg/SiO<sub>2</sub>, 2 – CO/RhPdAu/SiO<sub>2</sub>, 3 – CO/RhPdCu/SiO<sub>2</sub>. Для сравнения приведена система 4 – CO/Rh/SiO<sub>2</sub>.

их поведения при термодесорбции газа проводили разделение экспериментального контура на составляющие.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический состав, структура, состояние поверхности, хемосорбционные и спектральные свойства исследуемых наносистем очень сложны и неоднозначны, что затрудняет установление корреляций между свойствами этих систем [1–3, 5].

Прежде всего отметим, что металлы, входящие в состав изученных адсорбентов, различны по характеру связи с монооксидом углерода [6]. Для родия, например, обнаружены все известные формы адсорбции молекул CO – M(CO)<sub>2</sub>, M(CO), M<sub>n</sub>CO [7]. Дикарбонильные, или иначе, гем-формы – M(CO)<sub>2</sub> – свойственны изолированным центрам родия, образующимся в условиях высокой степени дисперсности металла, когда возрастает

Изменение  $\nu_{\text{CO}}$  в адсорбционных комплексах RhCO на начальных стадиях десорбции монооксида углерода с поверхности полиметаллических наносистем

Система	$\nu, \text{cm}^{-1}$		
	I	II	III
CO/RhPdCu/SiO <sub>2</sub>	2058	2041	2027
CO/RhPdAg/SiO <sub>2</sub>	2064	2054	2045
CO/RhPdAu/SiO <sub>2</sub>	2063	2050	2034

Обозначения: I –  $p_{\text{CO}} = 40$  Торр, 25°C; II и III – откачка при 25°C и 50°C соответственно.

количество координационно ненасыщенных атомов, а также Rh<sup>δ+</sup> – центрам с еще большим дефицитом электронной плотности [5, 8–10]. Как правило, термически более устойчивыми являются формы, в которых молекула CO хемосорбирована линейно, в виде RhCO. В отличие от родия, для палладия в основном характерна мостиковая форма адсорбции CO – Pd<sub>2</sub>CO [11–13].

Что касается металлов подгруппы меди, то для них характерна только линейная форма, причем на золоте и серебре монооксид углерода адсорбируется при более низких температурах, чем на образцах меди [14–17].

Оказалось, что при всей сложности исследованных тройных систем обнаруживается определенная корреляция для линейных форм адсорбированного монооксида углерода RhCO. Проследив за спектральными и адсорбционными изменениями, которые происходят с этим комплексом параллельно в трех системах CO/RhPdCu/SiO<sub>2</sub>, CO/RhPdAu/SiO<sub>2</sub> и CO/RhPdAg/SiO<sub>2</sub> (таблица) мы получили результаты, которые графически представлены на рис. 1 и 2.

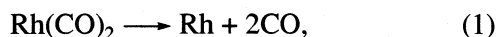
Рассмотрим взаимосвязь между частотой  $\nu_{\text{CO}}$  в адсорбционном комплексе RhCO и интегральной интенсивностью A соответствующей полосы поглощения для каждого изученного адсорбента (рис. 1). Из рис. 1 видно, что при постепенном вакуумировании (по крайней мере, до температуры 50°C) для всех трех систем тенденция изменения волнового числа практически остается одинаковой, чего нельзя сказать об интегральных интен-



сивностях. Обычно при десорбции падение частоты  $\nu_{\text{CO}}$  для RhCO сопровождается уменьшением интенсивностей соответствующих полос поглощения [18]. Такое синхронное понижение волнового числа и интенсивности, которое, например, имеет место в случае моно- и биметаллических систем, связывают в основном с двумя эффектами – “геометрическим” и “электронным” [19–21]. С одной стороны, так как при откачке газа из системы количество молекул монооксида углерода в адсорбционном слое уменьшается, интенсивность валентных колебаний связи C–O адсорбционного комплекса RhCO падает и, как следствие, становится меньше конкуренция между оставшимися адсорбированными молекулами CO за *d*-электроны металла, а также ослабляется диполь-дипольное взаимодействие молекул в адсорбционном слое. В результате в спектре адсорбированных молекул CO мы имеем низкочастотный сдвиг  $\nu_{\text{CO}}$  для RhCO.

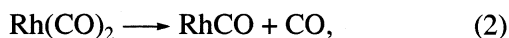
Что же происходит в случае тройных систем? Сразу отметим, что симбатное уменьшение интенсивности и частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{CO}}$  в RhCO характерно только для системы CO/RhPdCu/SiO<sub>2</sub>, а для адсорбента RhPdAu/SiO<sub>2</sub> интенсивность даже растет с 3.9 до 5.8 ( $t_{\text{дес}} = 25^\circ\text{C}$ ). В случае системы CO/RhPdAg/SiO<sub>2</sub> обратим внимание на неизменность интенсивностей при повышении температуры десорбции с 25 до 50°C.

Мы объясняем это следующим образом. Если при откачке имеет место разрушение гем-форм по схеме



то в этом случае зависимость частоты и интенсивности полос поглощения линейных форм симбатна, а именно, при уменьшении (постоянстве) интенсивности полосы поглощения падает (остаётся постоянной) частота  $\nu_{\text{CO}}$  для RhCO.

В случае тройных систем разрушение дикарбонильных форм, по-видимому, происходит по схеме



т.е. на центрах, на которых раньше были адсорбированы две молекулы CO, остаётся одна. Таким образом, разрушение адсорбированных комплексов на участках поверхности, на которых CO первоначально адсорбировалась в виде Rh(CO)<sub>2</sub> сопровождается возникновением новых линейных поверхностных форм по схеме (2) и поэтому, если интенсивность  $A_{\text{CO}}$  для RhCO и падает, то не очень сильно, а в случае системы CO/RhPdAu/SiO<sub>2</sub> – даже увеличивается.

С другой стороны, такой механизм разрушения адсорбционного слоя предполагает увеличение конкуренции за *d*-электроны металла и, как минимум, постоянство колебательного диполь-дипольного взаимодействия для оставшихся молекул адсорбата, что и является непосредствен-

ной причиной такого понижения частоты при относительно малом изменении интенсивности.

Уменьшение частоты  $\nu_{\text{CO}}$  RhCO при десорбции для полиметаллических адсорбентов сильно зависит от вводимого металла Iб подгруппы. Как видно из рис. 2 при введении золота частота линейных форм RhCO в RhPdAu/SiO<sub>2</sub> падает значительно резче, чем в случае системы RhPdAg/SiO<sub>2</sub>. Это свидетельствует о большей устойчивости связи монооксида углерода с металлом в системе RhPdAg/SiO<sub>2</sub>, чем в системе RhPdAu/SiO<sub>2</sub>. По-видимому, это связано с различной устойчивостью дикарбонильных форм при термодесорбции в системах CO/RhPdAu/SiO<sub>2</sub> и CO/RhPdAg/SiO<sub>2</sub>.

В случае адсорбента RhPdAg/SiO<sub>2</sub> на каждой стадии повышения температуры идет превращение гем-форм Rh(CO)<sub>2</sub> в линейные формы RhCO. Т.е., как отмечалось выше, происходит процесс восстановления адсорбционного слоя за счет молекул CO в линейной форме по мере разрушения дикарбонильных поверхностных комплексов по схеме (2).

Напротив, из-за термической нестойкости соединений Rh(CO)<sub>2</sub>, характерной для системы CO/RhPdAu/SiO<sub>2</sub>, происходит быстрое их разрушение, и уже при  $t_{\text{дес}} = 100^\circ\text{C}$  мы наблюдаем значительное смещение волнового числа в низкочастотную область в результате обеднения адсорбционного слоя молекулами CO в линейной координации.

В то же время для системы RhPdCu/SiO<sub>2</sub> изменение положения максимума полос поглощения  $\nu_{\text{CO}}$  в RhCO идет почти параллельно сдвигу  $\nu_{\text{CO}}$  в RhCO для системы Rh/SiO<sub>2</sub>. По-видимому, этот факт можно объяснить только тем, что участки поверхности, состоящие из атомов родия, на которых CO адсорбируется в линейной форме в тройной системе RhPdCu/SiO<sub>2</sub> наиболее близки по строению к таковым в системе Rh/SiO<sub>2</sub>. Кроме того, эта система ярко демонстрирует качественное повышение активности по отношению к CO при сравнении с аналогичной способностью системы RhCu/SiO<sub>2</sub>. При измерении интенсивностей полос поглощения RhCO при  $t_{\text{дес}} = 25^\circ\text{C}$  для этих двух случаев обнаруживается, что интенсивность  $A_{\text{RhCO}}$  в тройной системе почти в 4 раза превосходит такую же в системе RhCu/SiO<sub>2</sub> (6.21 и 1.67 соответственно). В данном случае мы наблюдаем пример взаимного воздействия металлов друг на друга, а именно, если добавление меди к родию снижает его активность по отношению к адсорбату, то добавление палладия в систему RhCu/SiO<sub>2</sub> приводит к увеличению активности родия относительно монооксида углерода.

Таким образом, анализ зависимостей волновых чисел и интегральных интенсивностей полос поглощения позволил установить, что характер разрушения адсорбционного слоя, включающего дикарбонильные формы, различен для всех трех

систем. Кроме того, обнаружено, что взаимодействие молекул СО с тройными наносистемами отличается от хемосорбции этого газа на биметаллических адсорбентах на основе тех же металлов. Произведено сравнение тройных полиметаллических систем. Оказалось, что при всей сложности исследованных наносистем, обнаружилась определенная взаимосвязь между спектральными характеристиками и температурами десорбции для линейных форм адсорбированного монооксида углерода в поверхностном комплексе RhCO.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочеткова Е.И., Соколова Н.П. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 11. С. 2893.
2. Кочеткова Е.И., Соколова Н.П. // Там же. 1992. Т. 66. № 6. С. 1667.
3. Кочеткова Е.И., Соколова Н.П. // ХТТ. 1993. Т. 2. С. 32.
4. Плавник Г.М., Хрусталева Г.Н., Кочеткова Е.И., Соколова Н.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 12. С. 2152.
5. Кочеткова Е.И., Соколова Н.П. // Там же. 1998. Т. 72. № 3. С. 525.
6. Sheppard N., Nguyen T.T. // Adv. Infrared and Raman Spectroscopy. 1978. V. 5. P. 68.
7. Кочеткова Е.И., Соколова Н.П. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 395.
8. Yates D.J.C., Murrell L.L., Prestidge E.B. // J. Catal. 1979. V. 57. № 1. P.41.
9. Cavanagh R.R., Yates J.T.(Jr.) // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 7. P. 4150.
10. Yao H.C., Rothschild W.G. // Ibid. 1978. V. 68. № 11. P. 4774.
11. Соколова Н.П., Киселев С.А. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 5. С. 1286.
12. Кавтарадзе Н.Н., Соколова Н.П. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. № 4. С. 847.
13. Hoffmann F.M. // Surf. Sci. 1983. V. 3. № 2/3. P. 107.
14. Dumas P., Tobin R.G., Richards P.L. // Ibid. 1986. V. 171. № 3. P. 555.
15. Кавтарадзе Н.Н., Соколова Н.П. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 12. С. 2804.
16. Кавтарадзе Н.Н., Соколова Н.П. // Там же. 1970. Т. 44. № 4. С. 1088.
17. Кавтарадзе Н.Н., Соколова Н.П. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. № 6. С. 1367.
18. Blyholder G. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 10. P. 2773.
19. Sachtler W.M.H. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1976. V. 14. № 2. P. 193.
20. Barbier J., Dumas J.M., Geron C., Hadrane H. // Appl. Catal. 1990. V. 67. № 1. P. L1.
21. Soma-Noto Y., Sachtler W.M.H. // J. Catal. 1974. V. 32. № 2. P. 315.

**ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО  
СТРОЕНИЯ КОБАЛЬТИТА ЛИТИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ  
ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ  $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ )**

© 2003 г. В. В. Каичев\*, Н. В. Косова\*\*, Е. Т. Девяткина\*\*, В. И. Бухтияров\*,  
Д. Г. Келлерман\*\*\*

*Российская академия наук*

*\*Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

*\*\*Сибирское отделение, Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск*

*\*\*\*Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург*

*E-mail: kosova@solid.nsc.ru*

Поступила в редакцию 15.10.2002 г.

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения и магнитных измерений исследовано изменение электронного строения кобальтитов лития  $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) в процессе химической деинтеркаляции. Показано, что кислотная обработка приводит к частичному извлечению лития из структуры оксида и появлению в системе делокализованных электронов; электронное состояние ионов кобальта существенно не меняется, в то время как происходит окисление ионов кислорода ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^-$ ). Установлено, что дефекты в структуре делитированных оксидов имеют одинаковую природу с исходными сверхстехиометрическими оксидами: низкокоординированные ионы кислорода в состоянии  $\text{O}^-$ ; структура оксидов с избыточным содержанием лития является более стабильной в процессе химической деинтеркаляции; магнитные свойства делитированных оксидов определяются обменно-связанными парами ( $\text{Co}^{3+}-\text{O}^-$ ).

Сложный литий-кобальтовый оксид  $\text{LiCoO}_2$  со слоистой структурой успешно используется в промышленности в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов [1]. Электроды на основе  $\text{LiCoO}_2$  отличаются низкой поляризацией, большой удельной емкостью и высоким положительным потенциалом (разрядное напряжение ~4 В). Работа положительного электрода сводится к деинтеркаляции лития при заряде аккумулятора и к интеркаляции лития при его разряде, сопровождающимися окислительно-восстановительными процессами. Фазовая устойчивость катодных материалов в процессах циклирования непосредственно связана с исходной электронной структурой.

Известно, что кобальтит лития обладает способностью образовывать устойчивые соединения с избыточным содержанием лития  $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 0.1$ ), характеризующиеся большей первичной зарядной емкостью и отсутствием структурных изменений в ходе деинтеркаляции по сравнению со стехиометрическим образцом [2]. Нами было показано, что избыточное содержание лития приводит не к восстановлению части ионов  $\text{Co}^{3+}$  до  $\text{Co}^{2+}$ , а к образованию вакансий в кобальтовой подрешетке  $V_{\text{Co}}^{\text{'''}}$  и формированию дефектов типа  $\text{O}^-$  [3]. Окисление части ионов кислорода ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^-$ ) сопровождается формированием примес-

ных уровней внутри запрещенной зоны и увеличением ковалентности связи  $\text{Co}-\text{O}$ .

Считается, что при экстракции лития из  $\text{LiCoO}_2$  происходит окисление ионов  $\text{Co}^{3+}$  до  $\text{Co}^{4+}$  [4–7], хотя вопрос о существовании необычного для кобальта состояния  $\text{Co}^{4+}$  остается дискуссионным. Действительно, в ряде случаев состояния ионов металлов с высокими значениями степени окисления неустойчивы, в результате чего может происходить процесс “самодопирования”:  $d^n + p^6 \rightarrow d^{n+1} + p^5$  [8–10]. Примером реализации такого процесса является соединение  $\text{NaCuO}_2$ . Экспериментально было подтверждено, что в  $\text{NaCuO}_2$  ионы меди присутствуют в степени окисления 2+ ( $d^9$ ), а не 3+ ( $d^8$ ), как следует из химической формулы [9]. Реализация аналогичного механизма возможна и при деинтеркаляции лития из структуры  $\text{LiCoO}_2$ . Действительно, результаты исследования методом рентгеновского поглощения делитированных оксидов  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  свидетельствуют, что экстракция лития приводит к появлению допирующих дырок в  $\text{O}2p$ -полосе кислорода, в то время как состояние ионов кобальта существенно не меняется [11–13].

В настоящей работе представлены результаты исследования изменения электронного строения ряда оксидов  $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) в результате химической деинтеркаляции.



Рис. 1. Диффрактограммы исходных (1, 2) и обработанных (3–6) образцов  $\text{LiCoO}_2$  (1, 3, 5) и  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  (2, 4, 6); 3 и 4 – обработка водой, 5 и 6 – 1.0 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$ ) получали традиционным керамическим методом из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при  $800^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением. Химическую деинтеркаляцию осуществляли обработкой в дистиллированной воде с pH 5.5 и растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 0.5–1.0 н. в течение 1 ч. Затем образцы высушивали при  $100^\circ\text{C}$  на воздухе.

Анализ структуры и электронного строения исходных и делитированных оксидов осуществляли

методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и измерения магнитной восприимчивости. Порошковые дифрактограммы получали на дифрактометре ДРОН-3.0 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение), ИК-спектры – на FTIR спектрометре фирмы “Bruker”, спектры диффузного отражения – на UV-VIS-спектрофотометре Shimadzu-4501, РФЭ-спектры – на спектрометре VG ESCALAB-HP ( $\text{AlK}\alpha$ -излучение). Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея в температурном интервале 77–300 К в полях 1–10 кЭ. Химический состав фильтратов после деинтеркаляции определяли с помощью методов атомно-абсорбционной спектроскопии и комплексонометрического титрования.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным РФА все исходные образцы  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  однофазны и соответствуют высокотемпературной модификации НТ- $\text{LiCoO}_2$  [14].

По данным химического анализа обработка образцов дистиллированной водой с pH 5.5 приводила к незначительному переходу лития в раствор: 0.8% для образцов с  $x = 0$  и  $x = 0.05$  и 3% для образца с  $x = 0.1$ . Ионы кобальта в фильтрате не были обнаружены. Положение и интенсивность рефлексов на дифрактограммах образцов, обработанных водой, не изменялись, как и параметры элементарной ячейки (рис. 1, табл. 1). Вид и положение полос поглощения в ИК-спектрах этих образцов также не претерпевали существенных изменений, однако, их интенсивность незначительно возрастала. В РФЭ-спектрах для всех образцов наблюдалось небольшое уменьшение интенсивности линии  $\text{Li}1s$ , что свидетельствовало о частичной деинтеркаляции лития. Одновременно происходило незначительное уширение линий  $\text{Co}3p$ ,  $\text{Co}2p$  и  $\text{O}1s$  (рис. 2). По данным магнитных изме-

Таблица 1. Параметры гексагональной решетки исходных и деинтеркалированных образцов  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

Обработка	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$c/a$	$a$	$c$	$c/a$	$a$	$c$	$c/a$
	$x = 0$			$x = 0.05$			$x = 0.1$		
Исходный	$2.817 \pm 0.001$	$14.065 \pm 0.003$	4.993	$2.818 \pm 0.001$	$14.061 \pm 0.005$	4.990	$2.818 \pm 0.001$	$14.063 \pm 0.006$	4.990
$\text{H}_2\text{O}$	$2.814 \pm 0.001$	$14.045 \pm 0.006$	4.991	$2.817 \pm 0.001$	$14.061 \pm 0.008$	4.991	$2.813 \pm 0.003$	$14.050 \pm 0.020$	4.995
0.1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$2.817 \pm 0.001$	$14.140 \pm 0.010$	5.020	$2.815 \pm 0.001$	$14.128 \pm 0.006$	5.020	$2.815 \pm 0.001$	$14.095 \pm 0.002$	5.007
1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$2.809 \pm 0.001$	$14.328 \pm 0.008$	5.101	$2.811 \pm 0.001$	$14.318 \pm 0.008$	5.094	$2.812 \pm 0.001$	$14.286 \pm 0.007$	5.080

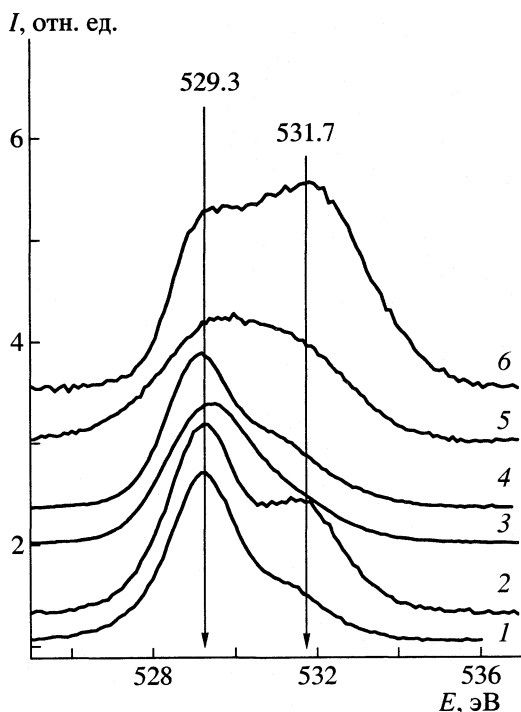


Рис. 2. РФЭ-спектры области O1s исходных и обработанных образцов LiCoO<sub>2</sub> и Li<sub>1.1</sub>CoO<sub>2</sub>; обозначения см. рис. 1.

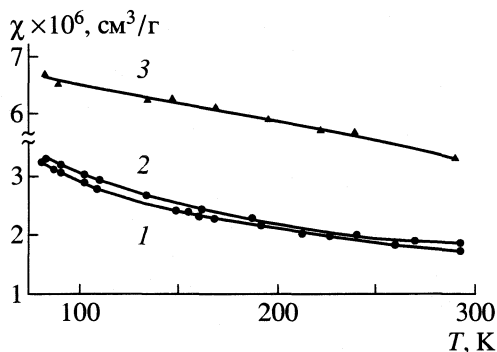
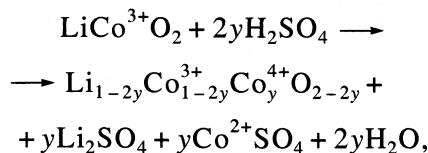


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости Li<sub>1.05</sub>CoO<sub>2</sub>; 1 – исходный образец, 2 – обработанный водой, 3 – 1.0 н. раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

дует подчеркнуть, что характер ЭСДО исходного стехиометрического LiCoO<sub>2</sub> и сверхстехиометрического образца Li<sub>1.1</sub>CoO<sub>2</sub> после обработки в воде практически идентичен. Это свидетельствует о близкой природе дефектов, определяющих поглощение в оптической области.

В соответствии с данными [15], химическая деинтеркаляция лития из LiCoO<sub>2</sub> в растворах кислот протекает преимущественно путем диспропорционирования Co<sup>3+</sup> на Co<sup>2+</sup> (в растворе) и Co<sup>4+</sup> (в твердой фазе):



аналогично наблюдаемому для LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [16]. При этом возможен незначительный обмен Li<sup>+</sup> на H<sup>+</sup>.

рений обработка водой не привела к заметному изменению их магнитных свойств (рис. 3).

Напротив, в спектрах диффузного отражения образцов, обработанных дистиллированной водой, наблюдаются существенные изменения. Все спектры характеризуются интенсивной полосой с максимумом при 32000 см<sup>-1</sup> и резким уменьшением интенсивности полосы d-d-перехода (рис. 4). Сле-

Таблица 2. Результаты химического анализа образцов Li<sub>1+x</sub>CoO<sub>2</sub> после обработки водой и растворами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

x	Обработка	Li(ф)	Li(о)	Co(ф)	Co(о)	Li(ф)/Co(ф)	y
0	H <sub>2</sub> O	0.80	99.20	–	100.00	–	0.992
	0.1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.84	76.16	13.29	86.71	1.79	0.878
	1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	52.42	47.58	33.37	66.63	1.57	0.714
0.05	H <sub>2</sub> O	0.78	99.22	–	100.00	–	1.042
	0.1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22.78	77.22	12.53	87.47	1.91	0.927
	1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44.32	55.68	27.32	72.68	1.70	0.804
0.1	H <sub>2</sub> O	2.97	97.03	–	100.00	–	1.067
	0.1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.44	82.56	8.63	91.37	2.22	0.994
	1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39.37	60.63	24.13	75.87	1.79	0.879

Обозначения: Li(ф), Li(о) и Co(ф), Co(о) – содержание Li и Co в фильтрате и в осадке, % (относительно теоретического содержания в образце); y – стехиометрический коэффициент, соответствующий составу твердой фазы после обработки Li<sub>y</sub>CoO<sub>2</sub>.

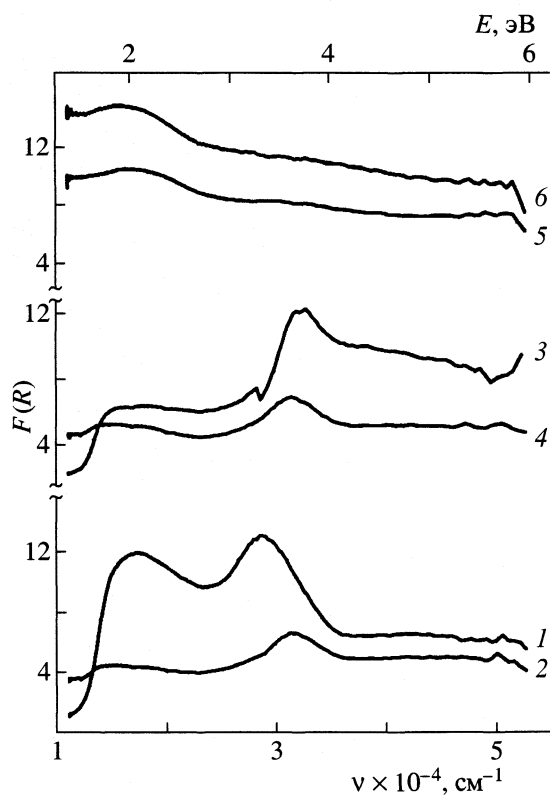


Рис. 4. Спектры ЭСДО исходных и обработанных образцов  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ; обозначения см. рис. 1.

Химический анализ полученных фильтратов показал, что обработка стехиометрического и нестехиометрических образцов  $\text{LiCoO}_2$  растворами серной кислоты приводит к извлечению как ионов лития, так и ионов кобальта (см. табл. 2). Видно, что при использовании слабых растворов кислоты отношение  $\text{Li}/\text{Co}$  в фильтрате составляет  $\sim 2$  и понижается до  $\sim 1.6$  в случае более концентрированных растворов. Это указывает, что в разбавленных растворах преобладает механизм диспропорционирования, в то время как в концентрированных растворах одновременно наблюдается дополнительная экстракция кобальта, т.е. происходит частичное растворение образцов.

Исследования твердой фазы после обработки образцов  $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$  растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  указывают на коренные изменения как в их химическом составе, так и в кристаллической и электронной структуре. Состав твердой фазы был рассчитан на основании данных химического анализа соответствующих фильтратов и представлен в табл. 2 (расчет произведен без анализа количества кислорода). Для упрощения анализа атомное содержание кобальта в формуле принято за 1. Из табл. 2 следует, что степень извлечения лития из  $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$  в проведенных экспериментах заметно уменьшается с увеличением содержания лития в исходном образце.

На дифрактограмме стехиометрического образца, обработанного раствором серной кислоты, наблюдается уширение имеющихся рефлексов с одновременным ослаблением их интенсивности, а также появляются дополнительные рефлексы, свидетельствующие о неоднородности фазового состава (рис. 1). Наиболее вероятно, что наблюдаемая дифрактограмма является суперпозицией рефлексов двух гексагональных фаз, различающихся параметром  $c$ . По данным [17], такая ситуация реализуется для составов с  $0.08 < x(\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2) < 0.24$ , что коррелирует с данными химического анализа (табл. 2). Известно, что при дальнейшем увеличении степени деинтеркаляции, вблизи состава  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ , наблюдается моноклинное искажение структуры. Это связано с тем, что именно до указанного состава реакция деинтеркаляции носит топотаксиальный характер, т.е. происходит без изменения структуры, а далее сопровождается ее разрушением.

В отличие от стехиометрического  $\text{LiCoO}_2$  сверхстехиометрические образцы после деинтеркаляции остаются однофазными. Следует отметить, что при этом не происходит заметного уменьшения интенсивности рефлексов и их уширения (рис. 1). Отсутствие существенного ослабления интенсивности рефлекса (003) исключает вхождение заметного количества ионов кобальта в литиевые слои. Сохранение соотношения интенсивностей рефлексов (003) и (104) свидетельствует об упорядочении ионов лития и кобальта в слоях. Фактически структура сверхстехиометрических образцов является более стабильной в процессе химической деинтеркаляции. Для всех образцов с увеличением времени деинтеркаляции наблюдается сдвиг рефлексов (018) и (110) в разные стороны, что связано с падением значения параметра  $a$  и ростом  $c$  (табл. 1). Уменьшение параметра  $a$  указывает на сближение ионов кобальта, а увеличение  $c$  – на рост межслоевого расстояния. Увеличение параметра  $c$ , обусловленное возникновением вакансий в литиевой подрешетке, объясняется электростатическим отталкиванием слоев  $\text{CoO}_2$  [1]. Соотношение  $c/a$  при этом становится больше 5.

ИК-спектры делитированных образцов характеризуются исчезновением колебательной структуры (рис. 5). Резкое уменьшение интенсивности (практически до полного исчезновения) полос валентных колебаний  $\nu(\text{CoO}_6)$  и  $\nu(\text{LiO}_6)$  объясняется появлением в системе делокализованных электронов. Известно, что  $\text{LiCoO}_2$  является электронным проводником  $p$ -типа. При деинтеркаляции лития наблюдается существенное увеличение электропроводности. Более того, для составов  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  с  $x > 0.4$  наблюдается псевдометаллический характер проводимости: она уменьшается с ростом температуры [2]. Резкое увеличение фона для стехиометрического образца в области час-

тот от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, связано с рассеянием излучения. Следует отметить полное отсутствие в ИК-спектрах полос колебаний групп  $\text{SO}_4^{2-}$ .

По данным РФЭС для всех образцов наблюдается существенное уменьшение интенсивности линии  $\text{Li}1s$ , что свидетельствует о заметной деинтеркаляции лития. Одновременно происходит неоднородное уширение линий  $\text{Co}3p$  и  $\text{Co}2p$  в сторону больших энергий связи. Это может быть связано как с регидрилизацией молекулярных орбиталей  $\text{Co-O}$  [11–13, 18], так и с увеличением эффективного заряда на ионах кобальта [4, 5, 7]. В спектрах  $\text{O}1s$  после обработки в растворах серной кислоты наблюдается уменьшение интенсивности линии с  $E = 529.3$  эВ, соответствующей решеточному кислороду  $\text{O}^{2-}$ , и существенное увеличение линии с  $E = 531.7$  эВ (рис. 2). Состояние кислорода с большей энергией связи не относится к сульфатным группам, для которых характерна энергия связи  $E = 532\text{--}533$  эВ [19]. Более того, интенсивность линии  $\text{S}2p$  в РФЭС-спектрах пренебрежимо мала ( $[\text{O}]/[\text{S}] < 50$ ), что подтверждает данные ИК-спектроскопии об отсутствии сульфатации образцов в процессе химической обработки в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Подобные спектры  $\text{O}1s$  с двумя ярко выраженными линиями в районе 529 и 531 эВ приведены и для электрохимически делитированных образцов  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $x = 0.2\text{--}0.4$ ) [7]. Следует отметить, что появление линии  $\text{O}1s$  с  $E = 531.2$  эВ в спектрах оксидов переходных металлов как правило связывают с дефектами структуры – ионами кислорода с низким координационным числом [20–22]. Действительно, столь существенное различие в положении линии  $\text{O}1s$  может определяться только различным зарядовым состоянием атомов кислорода [23]. Так, взаимодействие кислорода с поверхностью серебра приводит к образованию двух различных атомарно адсорбированных форм кислорода (нуклеофильной и электрофильной) с энергией связи  $\text{O}1s$ , равной 528.3 и 530.4 эВ [24].

Использование известной корреляции величины расщепления оже-линий кислорода с величиной заряда (по Полингу) на атоме кислорода [25] показало значительное различие переноса заряда с металла на атом кислорода при адсорбции в нуклеофильное (1.65  $e$ ) и электрофильное (0.35  $e$ ) состояния [23]. В первом случае геометрическое строение адсорбционного комплекса (длины и углы связей) соответствуют структуре массивного оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ , во втором – атом кислорода локализован над трехцентровой полостью или (в случае растворенного кислорода) в октаэдрической полости между слоями серебра. Линейная конфигурация связей  $\text{Ag-O-Ag}$  нуклеофильной формы способствует гибридизации  $4d$ - и  $5sp$ -орбиталей серебра с  $2p$ -орбиталями кислорода и существенному переносу заряда с атомов металла на кисло-

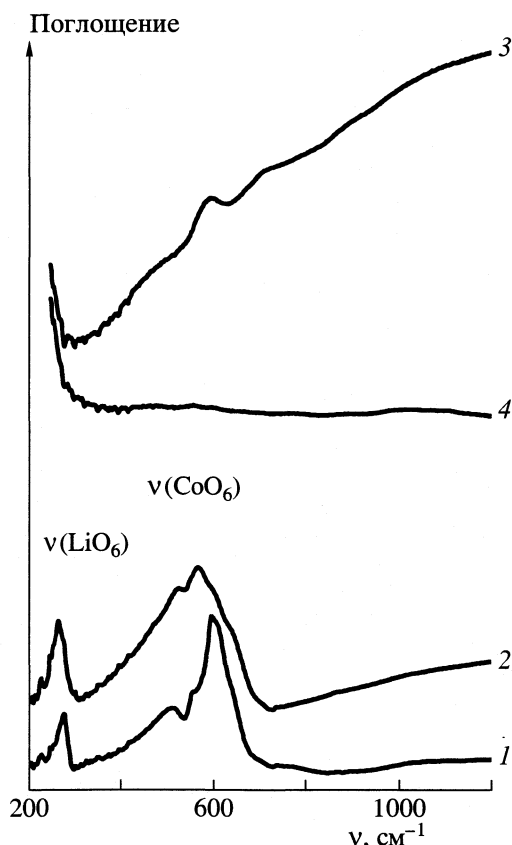


Рис. 5. ИК-спектры исходных (1, 2) и обработанных в 1.0 н. растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3, 4) образцов  $\text{LiCoO}_2$  (1, 3) и  $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$  (2, 4).

род. В случае электрофильного состояния в образовании химической связи  $\text{Ag-O}$  участвуют только  $5sp$ -орбитали серебра и  $2p$ -орбитали кислорода [23, 24]. Известны также работы, подтверждающие возможность существования дефектов типа  $\text{O}^-$  в поликристаллических образцах ВТСП-керамик [26, 27]. Аналогичная ситуация реализуется и в системе  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , в которой дефицит щелочного металла приводит к образованию дырок в кислородной  $2p$ -полосе, не изменяя электронной конфигурации  $d^6$  основного состояния кобальта [28]. Таким образом, перенос электронной плотности с металла на атомы кислорода непосредственно зависит от координационного числа ионов кислорода, а формирование катионных вакансий в структуре  $\text{LiCoO}_2$  способно приводить к образованию состояний  $\text{O}^-$ .

На ЭСДО делитированных образцов отсутствует полоса ПЗ, в то время как линия поглощения в районе 14000–16000  $\text{см}^{-1}$  (1.7–2.0 эВ) более ярко выражена (рис. 4). Исчезновение ППЗ, безусловно, связано с уменьшением заселенности орбиталей  $\text{O}2p$ . Действительно, в спектрах  $\text{O}1s$  делитированных образцов преобладают линии с  $E = 531.7$  эВ (рис. 2), что свидетельствует об образо-

вании значительного количества кислорода в состоянии  $O^-$ . В свою очередь наличие ионов кислорода с меньшей электронной плотностью приводит к образованию незанятых  $\sigma^*$ -состояний в зоне проводимости ( $O2p$ - $Co3d$ -орбитали), локализованных на  $\sim 1.5$  эВ выше уровня Ферми [13], что и вызывает появление линии поглощения в ЭСДО в районе  $15000\text{ см}^{-1}$  (рис. 4).

По данным магнитных измерений, обработка образцов  $Li_{1+x}CoO_2$  растворами серной кислоты приводит к значительному увеличению концентрации парамагнитных центров (рис. 3). Магнитная восприимчивость химически делигнированных образцов  $Li_{1-x}CoO_2$  в интервале 83–300 К подчиняется закону Кюри–Вейсса, что соответствует данным [17, 29]. Как уже отмечалось выше, магнетохимические измерения не дают однозначного ответа на вопрос о природе парамагнитных центров. Более того, для деинтеркалированных соединений, например, состава  $Li_{0.92}CoO_2$ , разные авторы приводят существенно отличные значения рассчитанных магнитных моментов:  $1.164\mu_B$  [17] и  $0.94\mu_B$  [29]. Однако, учитывая данные диффузного отражения и фотоэлектронной спектроскопии, можно считать, что возникновение парамагнитных центров в химически деинтеркалированных оксидах  $Li_{1-x}CoO_2$  определяется процессом окисления части ионов кислорода ( $O^{2-} \rightarrow O^-$ ). Соответственно магнитные свойства деинтеркалированных образцов, как и исходных сверхстехиометрических  $Li_{1+x}CoO_2$ , определяются обменно-связанными парами ( $Co^{3+}-O^-$ ) [3]. Завышенные значения магнитных моментов могут быть вызваны наличием каких-либо парамагнитных примесей. Интересно отметить, что для  $Na_xCoO_2$  значения эффективного магнитного момента составляет  $\mu = 0.47\mu_B$  [29]. По нашему мнению, эти данные однозначно подтверждают существование ионов  $O^-$  с  $S = 1/2$  в структуре дефектных кобальтитов щелочных металлов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что компенсация заряда, связанная с деинтеркаляцией ионов  $Li^+$  из соединений  $Li_{1+x}CoO_2$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), происходит за счет уменьшения электронной плотности на ионах кислорода ( $O^{2-} \rightarrow O^-$ ) и регибридизации молекулярных орбиталей  $Co-O$ . Заметного изменения заряда на ионах кобальта не происходит. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований методами рентгеновского поглощения и теоретическими расчетами [11–13, 30–33].

Таким образом, химическая деинтеркаляция из стехиометрических и сверхстехиометрических образцов  $Li_{1+x}CoO_2$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), приводящая к возникновению вакансий в подрешетке лития, вызывает образование кислородных позиций с более низким координационным числом и соот-

ветственно более низкой электронной плотностью ( $O^-$ ). Окисления ионов  $Co^{3+}$  до  $Co^{4+}$  не происходит. Данный процесс обуславливает появление в спектрах  $O1s$  линии с  $E = 531.7$  эВ, соответствующей ионам  $O^-$ . Возникновение в структуре  $LiCoO_2$  ионов кислорода с необычно низкой электронной плотностью (частично делокализованные дырки на  $O2p$ -уровнях) приводит к регибридизации связи  $Co-O$ , появлению делокализованных электронов и формированию примесных уровней в запрещенной зоне. Последний факт находит свое отражение в спектрах диффузного отражения в виде появления полосы в районе  $15000\text{ см}^{-1}$ . Магнитные свойства  $Li_{1-x}CoO_2$  определяются обменно-связанными парами ( $Co^{3+}-O^-$ ). Структура оксидов с избыточным содержанием лития более стабильна в процессе химической деинтеркаляции.

В заключение авторы выражают благодарность В.Ф. Ануфриенко и Г.М. Жидомирову за плодотворное обсуждение результатов данной работы и Т.В. Лариной за снятие спектров ЭСДО.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mizushima K., Jones P.S., Wiseman P.J., Goodenough J.B. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. P. 783.
2. Levasseur S., Ménétrier M., Suard E., Delmas C. // Solid State Ionics. 2000. V. 128. P. 11.
3. Каичев В.В., Косова Н.В., Девяткина Е.Т. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
4. Nakai I., Takahashi K., Shiraishi Y. et al. // J. Power Sources. 1997. V. 68. P. 536.
5. Nakai I., Takahashi K., Shiraishi Y. et al. // J. Solid State Chem. 1998. V. 140. P. 145.
6. Dupin J.C., Gonbeau D., Benqlilou-Moudden I. et al. // Thin Solid Films. 2001. V. 384. P. 23.
7. Dupin J.C., Gonbeau D., Martin-Litas I. et al. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 2001. V. 120. P. 55.
8. Zaanen J., Sawatzky G.A., Allen J.W. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 418.
9. Mizokawa T., Namatame H., Fujimori A. et al. // Ibid. 1991. V. 67. P. 1638.
10. Khomskii D. // Lith. J. Phys. 1997. V. 37. P. 65.
11. Montoro L.A., Abbate M., Rosolen J.M. // Electrochem. Solid State Lett. 2000. V. 3. P. 410.
12. Yoon W.-S., Kim K.-B., Kim M.-G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 2526.
13. Graetz J., Hightower A., Ahn C.C. et al. // Ibid. B. 2002. V. 106. P. 1286.
14. Orman H.J., Wiseman P.J. // Acta Cryst. C. 1984. V. 40. P. 12.
15. Gupta R., Manthiram A. // J. Solid State Chem. 1996. V. 121. P. 483.
16. Hunter J.C. // Ibid. 1981. V. 39. P. 142.
17. Imanishi N., Fujiyoshi M., Takeda Y. et al. // Solid State Ionics. 1999. V. 118. P. 121.
18. Wolverson C., Zunger A. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 606.



19. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. by C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis et al. Eden Prairie, Minnesota: Perkin Elmer, 1978.
20. Jimenez V.M., Fernandez A., Espinos J.P., Gonzalez-Eliphe A.R. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1995. V. 71. P. 61.
21. Langell M.A., Gevrey F., Nydegger M.W. // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 153. P. 114.
22. Kim J.-G., Pugmire D.L., Battaglia D., Langell M.A. // Ibid. 2000. V. 165. P. 70.
23. Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Hävecker M. et al. // Phys. Rev. B. In press.
24. Bukhtiyarov V.I., Hävecker M., Kaichev V.V. et al. // Catal. Lett. 2001. V. 74. P. 121.
25. Ascarelli P., Moretti G. // Surf. Interface Analysis. 1985. V. 7. P. 8.
26. Nücker N., Fink J., Fuggle J.C. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 5158.
27. Baetzold R.C. // Ibid. 1988. V. 38. P. 11304.
28. Галахов В.Р., Карелина В.В., Келлерман Д.Г. и др. // Физ. тв. тела. 2002. Т. 44. С. 257.
29. Келлерман Д.Г., Карелина В.В., Блиновсков Я.Н., Гусев А.И. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. С. 984.
30. Ceder G., Aydinol M.K., Kohan A.F. // Comput. Mat. Sci. 1997. V. 8. P. 161.
31. Montoro L.A., Abbate M., Almeida E.C., Rosolen J.M. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 309. P. 14.
32. Montoro L.A., Abbate M., Rosolen J.M. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 1651.
33. Van der Ven A., Aydinol M.K., Ceder G. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 2975.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.10 + 541.124.16

МОДЕЛЬ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО КВАНТОВОГО ТУННЕЛИРОВАНИЯ  
ЭЛЕКТРОНОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

© 2003 г. Д. В. Корольков, Ю. П. Костиков, Г. А. Скоробогатов

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

Для интерпретации явления высокотемпературной сверхпроводимости керамических многокомпонентных оксидов развита модель, описывающая механизм квантового туннелирования электронов в твердофазной колебательной окислительно-восстановительной реакции.

Явление высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) керамических многокомпонентных оксидов остается до конца необъясненным теориями (включая теорию БКШ [1]), основанными на фононных представлениях, эффекте образования бозоноподобных электронных пар [2]. Разрабатываются и теории, основанные на нефононных механизмах низкотемпературного спаривания электронов – экситонный, магнотонный, поляронный [2], биполяронный [3], а также модель резонансной валентной связи [4]. Однако ни один из этих механизмов не объясняет полностью все экспериментально наблюдаемые характеристики керамических ВТСП-оксидов. Так, остается до конца необъясненным изотопный эффект, отсутствуют объяснения сохранности ВТСП при включении парамагнитных атомов (ионов) в твердое тело.

Отсутствие изотопного эффекта в оксидных ВТСП-керамиках иногда связывают [5] с ориентационными переходами пероксидных анионов  $O_2^{2-}$ , а саму ВТСП – с динамикой движения анионов  $O_2^{2-}$  в решетке, их взаимодействием с  $p$ -носителями в зоне. При этом процесс переориентации аниона  $O_2^{2-}$  описывается как туннельный переход с испусканием низкочастотного оптического фонона. Взаимодействие аниона  $O_2^{2-}$  с решеткой приводит к возникновению деформации решетки и позволяет рассматривать анион  $O_2^{2-}$  как вращательный аналог биполарона.

Для объяснения и всестороннего описания явления ВТСП керамических многокомпонентных оксидов мы разработали концепцию, согласно которой ВТСП таких оксидов обеспечивается колебательной окислительно-восстановительной реакцией; за счет ее протекания осуществляется безактивационный перенос электронов в твердом теле [6–8].

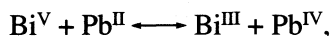
Действительно, характерной чертой обсуждаемых твердых веществ является наличие в их структурах, по крайней мере, двух элементов, атомы каждого из которых существуют обязательно в двух различных валентных формах одновременно. Сосуществование окисленной и восстановленной форм каждого из двух элементов в структурах многокомпонентных оксидов предопределяет предпосылки для протекания окислительно-восстановительной реакции и тем самым создает основу для возникновения устойчивых колебаний концентраций гетеровалентных форм. Эти концентрационные колебания охватывают весь образец в ходе гомогенной твердофазной колебательной окислительно-восстановительной реакции. Перенос электронов в образце происходит за счет такой реакции. Механизм ВТСП заключается в периодическом в пространстве и во времени окислительно-восстановительном процессе из двух сопряженных элементарных стадий.

Такие представления о природе многокомпонентных керамических ВТСП-оксидов согласуются с известными характеристиками этих твердых веществ – метастабильностью, разупорядочением решетки, высокой ковалентностью химических связей между атомами решетки, смешанной валентностью атомов, высокой степенью локализации электронов, возможностью присутствия парамагнитных атомов [9].

Согласно этой концепции, для ВТСП керамических веществ не требуются электроны проводимости. С другой стороны, не подлежит сомнению необходимость существования и первостепенная роль *спаренных электронов* в ВТСП. Каким же образом осуществляется спаривание электронов, если температура твердого тела высока для фононного механизма спаривания электронов и если свободные электроны отсутствуют? Каким образом несвободный электрон образует бозоноподобную пару с другим несвободным электроном, а в дальнейшем ансамбль таких бозоноподобных пар образует сверхтекучий, т.е.

сверхпроводящий, поток при наложении внешнего поля на кристалл?

Обратимся к конкретному примеру – оксиду  $\text{BaPb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_3$ , содержащему по данным рентгенофотоэлектронных спектров [10] разновалентные атомы висмута ( $\text{Bi}^{\text{V}}$  и  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ) и свинца ( $\text{Pb}^{\text{IV}}$  и  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ). Одновременное присутствие окисленных и восстановленных форм каждого из двух разных элементов – висмута и свинца – в структуре этого нестехиометрического соединения создает предпосылки для протекания обратимой двухэлектронной окислительно-восстановительной реакции между ними:



Термодинамический анализ приводит к выводу о том, что в структуре  $\text{BaPb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_3$  действительно возможна указанная гомогенная твердофазная окислительно-восстановительная реакция, и важнейшей предпосылкой ее протекания является близость нулю изменения энергии Гиббса (именно этот термодинамический критерий предопределяет строго определенные количественные соотношения, т.е. “концентрации” в твердом теле окисленных и восстановленных форм обоих элементов – висмута и свинца, а в целом предопределяет строго определенный нестехиометрический состав этой сверхпроводящей керамики).

Реакция осуществляется посредством обратимых электронных переходов от атома одного металла M1, находящегося в восстановленной форме и располагающегося в некоторой элементарной ячейке кристаллической структуры, к атому другого металла M2, находящегося в окисленной форме и располагающегося в соседней элементарной ячейке. Эти электронные переходы (“полуреакции” окисления и восстановления), в соответствии с моделью Маркуса, описывающей прыжковый механизм подобных электронных переходов, должны быть быстрыми, поскольку невелика энергия реорганизации, что в свою очередь предопределено отсутствием какого бы то ни было растворителя и тем, что в качестве лигирующих атомов выступают кислородные атомы.

В твердом диэлектрике для перехода электрона из одной элементарной ячейки в другую (вдоль слоя кристаллической структуры или, тем более, поперек слоев) необходимо преодоление потенциальных барьеров. Высота этих барьеров – порядка величины энергий активации окислительно-восстановительных реакций, т.е. лежит в интервале 2–4 эВ. Преодолевая такие потенциальные барьеры (по классическому механизму или по механизму квантового туннелирования), каждый электрон осуществляет переход между  $n$ -й и  $(n + 1)$ -й ячейками. Это происходит в ходе сопряженных окислительных и восстановительных эле-

ментарных стадий, одна из которых, например (1), пойдет в  $n$ -й ячейке, а вторая (2) – в  $(n + 1)$ -й ячейке. Окислительно-восстановительная реакция пойдет в кристалле волнами. При этом кристалл не изменит своего энергетического баланса (не будет ни нагреваться, ни охлаждаться) по причине близости нулю изменения энергии Гиббса в ходе суммарного редокс-процесса и не претерпит изменения своей электроно-ядерной структуры.

Необходимо надежно установить, возможно ли преодоление указанных потенциальных барьеров по механизму квантового туннелирования. Ведь при пониженных температурах, при которых образец проявляет сверхпроводящие свойства, классический механизм преодоления потенциальных барьеров высотой 2–4 эВ весьма маловероятен. Одновременно следует выяснить, почему для возникновения ВТСП твердый образец должен быть в достаточной мере охлажден.

С этой целью мы вычислили тепловую длину волны де-Бройля для перехода электрона из  $n$ -й ячейки в  $(n + 1)$ -ю ячейку. Тепловая длина волны де-Бройля определяется соотношением [11]:

$$\Lambda_T = h(2\pi mk(T))^{-1/2},$$

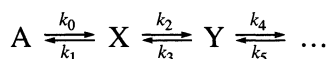
где  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\langle T \rangle$  – эффективная температура электрона. Как было показано выше, энергию электрона, переходящего с атома-восстановителя на атом-окислитель, можно оценить равной  $E_e = 3 \pm 1$  эВ, что соответствует значению  $\langle T \rangle = (35 \pm 10) \times 10^3$  К. Тогда тепловая длина волны де-Бройля, вычисленная по приведенному выше соотношению, равна  $\Lambda_T = 5 \pm 1$  Å, что практически совпадает с размерами элементарных ячеек ВТСП-образцов.

Полученный результат позволяет утверждать, что, во-первых, электроны с такой длиной волны де-Бройля должны обладать высокой способностью к преодолению потенциального барьера для перехода между соседними элементарными ячейками по туннельному механизму. Во-вторых, после перехода одного электрона из  $n$ -й ячейки в  $(n + 1)$ -ю ячейку его место немедленно занимает другой электрон из любой соседней элементарной ячейки (для обеспечения  $\Delta G \cong 0$ ), и этот второй электрон удален от первого не более чем на величину  $\Lambda_T = 5 \pm 1$  Å. При этом оба электрона связаны обменным взаимодействием, и в соответствии с запретом Паули, их спины ориентированы противоположным образом – электроны спарены. В целом такая электронная пара может быть представлена как одна частица с массой  $2m_e$  и нулевым суммарным спином, т.е. как бозон (мы предлагаем назвать такую частицу *редоксоном*). Такие бозоноподобные пары образуют сверхтекучий ансамбль при понижении температуры, а конкретно – при охлаждении до такого состояния, когда их тепловая дебройлева длина волны

сравнима с расстоянием между соседними бозонами в ансамбле.

В отсутствие внешнего поля описанная выше картина парных бозоноподобных переходов электронов в слоях ВТСП-образца происходит случайно в пространстве и во времени. Но при наложении электрического или магнитного поля бозоноподобные электронные пары будут двигаться в одном направлении – по градиенту поля. Если ВТСП-образец является поликристаллом, то общая картина прохождения электрического тока будет складываться из микротоков в хаотически расположенных микрокристаллах.

Для приближенного, но качественно строгого математического описания представленной выше совокупности явлений используем кинетическую схему для системы взаимопревращающихся А, X, Y – компонентов с *незатухающими* концентрационными колебаниями ( $k_i$  – константы скорости отдельных обратимых стадий):



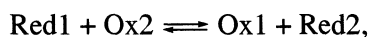
Вспользуемся выведенными для такой системы уравнениями Вольтерра [12, 13]:

$$d[X]/dt = k_1[A][X] - k_2[X][Y],$$

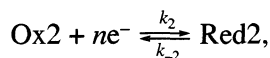
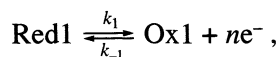
$$d[Y]/dt = k_2[X][Y] - k_3[A][Y]$$

и при этом учтем, что в области небольших отклонений от квазистационарного режима, т.е. при  $[X]_{ст} = (k_3/k_2)[A]$ ,  $[Y]_{ст} = (k_1/k_2)[A]$ , частота концентрационных колебаний определяется как  $\omega = [A](k_1k_3)^{1/2}$ .

Опишем в общем виде твердофазную систему, в которой в принципе возможен редокс-процесс



включающий две элементарные стадии



и предположим, что в результате обратимого протекания этих стадий система входит в колебательный режим, который описывается совокупностью дифференциальных кинетических уравнений для таких элементарных стадий редокс-процесса. Эта совокупность дифференциальных уравнений может быть получена как обобщение уравнений Вольтерра:

$$dx/dt = k_1 - (k_1 + k_{-1}Q)x,$$

$$dy/dt = k_2Q - (k_{-2} + k_2Q)y,$$

$$dQ/dt \equiv I = rU + k_1 - k_2Q - (k_1 + k_{-1}Q)x + (k_{-2} + k_2Q)y,$$

где  $x$  – концентрация окисленной формы первого металла Ox1,  $y$  – концентрация восстановленной формы второго металла Red2;  $Q$  – количество

электричества,  $I$  – сила тока,  $r$  – сопротивление образца,  $U$  – внешнее электрическое поле.

В этой совокупности дифференциальных уравнений (как и в совокупности уравнений Вольтерра), заложена положительная обратная связь. Анализ показывает, что существует область значений параметров  $U$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$ , необходимых для возникновения колебательного режима. Следовательно, действительно реально, что твердофазная редокс-реакция носит колебательный характер (в смысле ее однотипности с хорошо известными колебательными редокс-реакциями в водных растворах). Для этой реакции характерно периодическое изменение концентрации реагирующих компонентов; концентрационные колебания гетеровалентных форм устойчивы, охватывают весь образец и распространяются в твердом теле в виде волнового процесса.

Изложенное выше позволяет заключить, что в результате протекания в твердом теле обсуждаемых редокс-реакций система (при некоторых определенных температуре и концентрационных соотношениях гетеровалентных форм каждого из двух типов атомов) входит в колебательный режим, который может быть описан системой дифференциальных кинетических уравнений для элементарных стадий таких реакций, обобщающей уравнения Вольтерра. Макроскопически этому соответствуют исчезновение (т.е. падение до нуля) электрического сопротивления образца и возникновение сверхпроводимости.

Однако известно [14], что описываемые переходы электронов между слоями в твердом теле, хотя и происходят по механизму квантового туннелирования, сохраняют классическую энергию активации. Последнее означает, что при *дальнейшем понижении температуры* образца константы скорости обсуждаемых двухэлектронных редокс-реакций устремятся к нулю ( $k_1 \rightarrow 0$ ,  $k_{-2} \rightarrow 0$ ). Это приведет к исчезновению “перекрестных” членов в выведенной обобщенной совокупности дифференциальных уравнений и сопутствующей потере положительной обратной связи; последует выход из колебательного режима. В конечном счете система покинет область колебательного режима, образец приобретет ненулевое электрическое сопротивление, и его сверхпроводимость исчезнет.

Нижний температурный предел для сверхпроводимости некоторых неклассических сверхпроводников экспериментально обнаружен [15]. В последнее время появились экспериментальные указания на то, что при понижении температуры критический ток сверхпроводящих пленок не только отклоняется от линейной зависимости Гинзбурга–Ландау, но имеет экстремальную температурную зависимость и даже может обратиться в нуль при температуре ниже критической. Нижней тем-

пературной границей сверхпроводимости обладают и многие классические сверхпроводники, называемые специальным термином *обратные сверхпроводники*, но для этого явления выдвинуто, естественно, иное объяснение [16].

Возможными способами инициирования твердофазного колебательного редокс-процесса, обеспечивающего сверхпроводимость образца, служат пропускание через него электрического тока или помещение его в магнитное поле. По-видимому, должны существовать минимальные значения плотности тока и напряжения, ниже которых “запуск” редокс-процесса становится невозможным и, стало быть, невозможно возникновение сверхпроводимости.

Представленные данные свидетельствуют в пользу решающей роли *квантового колебательного туннелирования электронов* в явлении ВТСП многокомпонентных керамических оксидов и в целом – в пользу развитой в наших предыдущих работах теоретической концепции для интерпретации всех главных аспектов ВТСП этих твердых веществ, включая не имеющие корректной интерпретации в других теориях изотопный эффект и влияние парамагнитных примесей [7].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32721).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R. // Phys. Rev. 1947. V. 108. P. 1175.
2. Осипьян Ю.А. // Природа. 1989. № 2. С. 13.
3. Панкратов С.Г. // Там же. 1987. № 9. С. 78.
4. Anderson P.W. // Sci. 1987. V. 235. P. 1196.
5. Кривошей И.В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 4. С. 866.
6. Костикова Г.П., Корольков Д.В., Костиков Ю.П. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 3. С. 360.
7. Костикова Г.П., Корольков Д.В., Костиков Ю.П. // Там же. 1995. Т. 65. № 5. С. 728.
8. Костиков Ю.П., Костикова Г.П., Корольков Д.В. // Там же. 1998. Т. 68. № 3. С. 544.
9. Sleight A.W. // Acc. Chem. Res. 1995. V. 28. № 3. P. 103.
10. Костикова Г.П., Корольков Д.В., Костиков Ю.П. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 7. С. 1074.
11. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1996. 520 с.
12. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 426 с.
13. Мержанов А.Г., Руманов Э.Н. // Природа. 1989. № 2. С. 65.
14. Barzykin A.V., Frantsuzov P.A. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 1. P. 345.
15. Демин А.В., Канев Е.А., Курнявко О.Л. и др. // Вестн. Омского ун-та. 1998. № 3. С. 37.
16. Сверхпроводимость в тройных соединениях. 2. Сверхпроводимость и магнетизм. / Под ред. М. Мейпла и Э. Фишера. М.: Мир, 1985. 392 с.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДЫ С ПРОСТЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В ПОЛЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ЦЕОЛИТА

© 2003 г. Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов

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

Поступила в редакцию 10.12.2002 г.

На основе метода функционала плотности BLYP/6-31G\*\* рассмотрено взаимодействие молекул аммиака, этилена и монооксида углерода с молекулой воды, связанной льюисовским кислотным центром в составе цеолитного фрагмента. Показано, что в поле такого центра молекула воды ведет себя как донор протона, сравнимый по силе с мостиковой ОН-группой цеолита. Предсказано образование тройных комплексов, сходных со структурами, типичными для адсорбции данных молекул на Н-формах цеолитов.

Известно, что адсорбция воды на цеолите влияет на его каталитические свойства. Считается, что это связано с образованием новых сильно кислотных структурных ОН-групп в результате диссоциации молекулы воды при температуре каталитического опыта. Однако была выдвинута гипотеза [1] о том, что сама молекула воды в поле трехкоординированного атома алюминия становится бренстедовским кислотным центром, сравнимым по силе со структурной ОН-группой цеолита. Полуэмпирическая оценка [2] согласуется с этим предположением.

Наши предыдущие исследования были посвящены изучению свойств мономера и димера воды, связанных с льюисовским кислотным центром (ЛКЦ) – трехкоординированным атомом алюминия модельного цеолитного кластера [3]. Они проводились в приближении Хартри–Фока (ХФ) и во втором порядке теории возмущений Меллера–Плессе (МП2). Было показано, что такое взаимодействие приводит к изменению длин связей О–Н, сдвигу соответствующих частот колебаний, а также перераспределению зарядов, что однозначно указывает на усиление кислотных свойств молекулы воды и ее димера в поле цеолита.

Аналогичное явление увеличения числа сильно кислотных ОН-групп было отмечено при взаимодействии аммиака и углеводородов с цеолитами типа фожазита, причем присутствие воды способствовало появлению новых кислотных центров при взаимодействии молекул аммиака с цеолитом [4].

Целью данной работы является оценка возможности взаимодействия простых молекул, обладающих свойствами акцептора протона, с предполагаемым бренстедовским центром, образованным в результате адсорбции воды на трехкоординированном атоме алюминия.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Льюисовский кислотный центр на атоме алюминия в трехкоординированном состоянии моделировали предложенным ранее [3] циклическим кластером, содержащим два атома Si и один атом Al. Благодаря жесткости и небольшому размеру кластера оптимизацию геометрии исследуемых структур проводили без наложения каких-либо ограничений.

Начальные приближения для равновесных геометрических конфигураций исследуемых систем получали в рамках метода РМЗ (пакет MORAC93 [5]). Дальнейший расчет проводили на основе теории функционала плотности с помощью пакета программ Jaguar [6]. Был выбран функционал BLYP, который успешно применяли при моделировании адсорбции на цеолитах [7], и базис 6-31G\*\*, так как включение поляризационных функций важно для описания структурных особенностей адсорбционных комплексов. Эффективные заряды на атомах рассчитывали по Малликену.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Аммиак.* В соответствии с поставленной задачей, исследовали комплекс состава “аммиак – вода – кластер”, в котором молекула воды непосредственно взаимодействует с атомом алюминия. Обнаружено два энергетических минимума (рис. 1). Структура А представляет собой нейтральный комплекс. Молекула аммиака в ней находится в стороне от кольца кластера и образует две водородные связи: с молекулой воды ( $N \cdots H^{w1}$ ) и с кластером ( $H^{a1} \cdots O^{z1}$ ). Молекула воды в структуре А образует координационную связь  $O^w \cdots Al$  с кластером и две водородные связи: одну – с молекулой аммиака (уже упомянутая  $N \cdots H^{w1}$ ), а другую – с кластером ( $H^{w1} \cdots O^{z2}$ ).

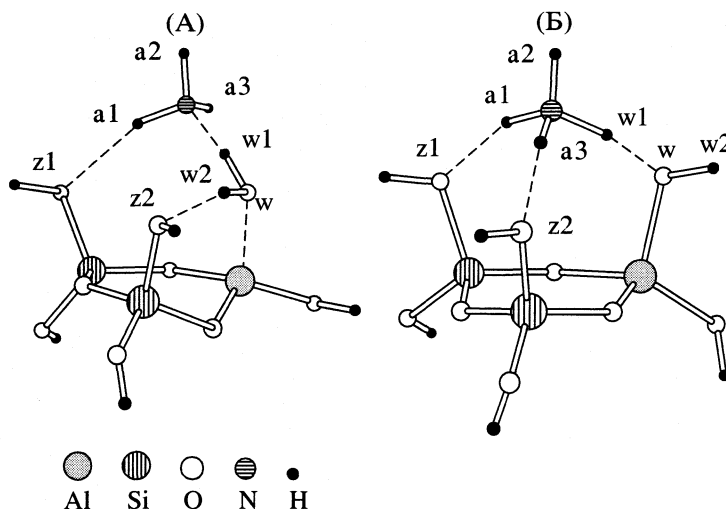


Рис. 1. Комплексы “аммиак – вода – кластер”.

При образовании комплекса Б произошел перенос мостикового протона  $H^{w1}$  от молекулы воды к молекуле аммиака с образованием фрагмента  $NH_4$  и дополнительной OH-группы на атоме алюминия кластера. Фрагмент  $NH_4$ , близкий по структуре к иону аммония, расположен над кольцом кластера и удерживается тремя водородными связями  $H \cdots O$  с кластером (заметим, что последнее согласуется с экспериментальными данными

о строении аммонийных форм цеолитов [8]). Водородная связь  $H^{w1} \cdots O^w$  между фрагментом  $NH_4$  и вновь образованной OH-группой оказывается на  $\sim 0.04$  нм короче, чем две другие, связывающие  $NH_4$  с кластером (табл. 1).

Чтобы проследить влияние поля цеолитного кластера на взаимодействие молекул воды и аммиака, рассчитаны параметры вспомогательного комплекса “аммиак – вода”. Для него устойчивой

Таблица 1. Характеристики комплексов “аммиак–вода–кластер” ( $E_{дисс}$ , кДж/моль;  $R$ , нм;  $\phi$ , град;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ )

Параметры	“вода–кластер”	$NH_3 + H_2O$	А	Б
$E_{дисс}$	–	33.8	93.9	102.8
Молекула воды				
$R(O^wH^{w1})$	0.0978	0.0992	0.1070	0.1430
$R(O^wH^{w2})$	0.1017	0.0975	0.0994	0.0974
$\phi(H^{w1}O^wH^{w2})$	108.3	102.6	107.6	115.9
$\nu(O^wH^{w1})$	3695	3403	3376	–
Молекула аммиака				
$R(NH^{a1})$	–	0.1026	0.1035	0.1047
$R(NH^{a2})$	–	0.1026	0.1026	0.1025
$R(NH^{a3})$	–	0.1026	0.1026	0.1046
$\phi(HNH)$	–	105.9–106.1	106.6–108.8	106.6–112.5
Межмолекулярные связи				
$R(Al \cdots O^w)$	0.1965	–	0.1923	0.1829
$R(H^{w1} \cdots N)$	–	0.1963	0.1560	0.1151
$R(H^{w2} \cdots O^{z2})$	0.1685	–	0.1934	–
$R(H^{a1} \cdots O^{z1})$	–	–	0.2008	0.1871
$R(H^{a2} \cdots O^{z2})$	–	–	–	0.1886

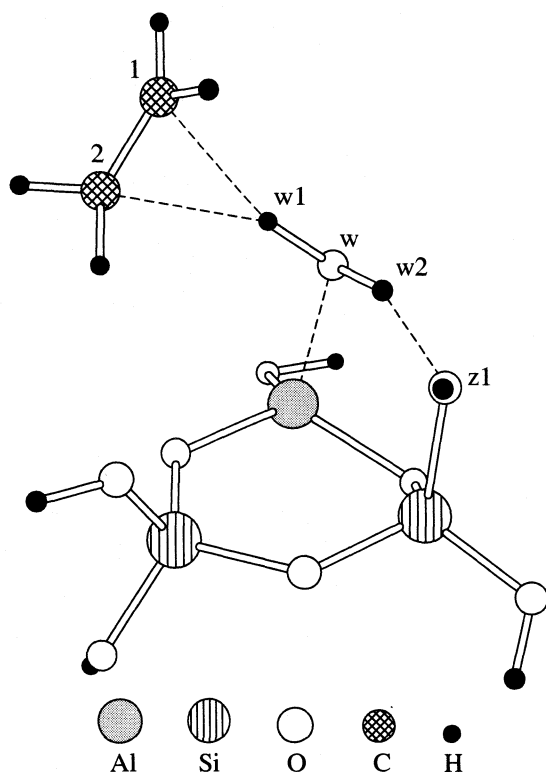


Рис. 2. Комплекс “этилен – вода – кластер”.

является только одна структура, в которой молекулы воды и аммиака связаны водородной связью  $N \cdots H$ , т.е. ионная пара  $NH_4 \cdots OH$  не образуется.

Молекулы воды и аммиака претерпевают значительную деформацию в поле цеолитного кластера даже при образовании нейтрального комплекса (структура А). В этом случае связь  $O^w - H^{w1}$  удлиняется на 0.009 нм по сравнению с комплексом “вода – кластер” или на 0.008 нм по сравнению с комплексом “аммиак – вода”. Валентный угол в воде увеличивается на 5 град по сравнению с комплексом “аммиак – вода”. Геометрия молекулы аммиака изменяется меньше: связь  $N - H^{a1}$  удлиняется на 0.001 нм, валентные углы увеличиваются не более, чем на 2 град. Длина связи  $N \cdots H^{w1}$  между молекулами воды и аммиака в структуре А оказывается значительно короче, чем в свободном комплексе “аммиак – вода”: на 0.040 нм. Длина координационной связи  $Al \cdots O^w$  между кластером и молекулой воды в комплексе А также претерпевает изменение: по сравнению с комплексом “вода – кластер” она становится короче на 0.004 нм.

Найденные структуры устойчивы к диссоциации на составляющие части. При этом энергия диссоциации комплекса Б с выделением молекулы аммиака выше, чем та же величина для А, на 9 кДж/моль. Значения энергии диссоциации для обеих структур близки к диапазону эксперимен-

тальных значений теплоты адсорбции аммиака на Н-формах цеолитов (95–108 кДж/моль на НУ [9]). Отметим, что энергия связывания аммиака в структуру А оказывается больше, чем в комплекс “вода – аммиак”, на 60 кДж/моль.

Частоты гармонических колебаний структуры Б воспроизводят основные особенности ИК-спектра аммиака, адсорбированного на бренстедовском кислотном центре. Присутствуют полосы 1333 и 1467  $cm^{-1}$  в области деформационных колебаний 1300–1500  $cm^{-1}$ , характерных для иона аммония [10]. В то же время, расчетный спектр структуры А содержит полосу 1206  $cm^{-1}$ , попадающую в область колебаний координационно связанного аммиака.

Таким образом, в поле цеолитного кластера молекула воды способна протонировать молекулу аммиака, причем образующаяся ионная пара энергетически выгоднее нейтрального комплекса.

*Этилен.* Согласно проведенному расчету, молекула этилена может взаимодействовать с молекулой воды в поле модельного ЛКЦ с образованием устойчивого адсорбционного комплекса (рис. 2). Его энергия диссоциации с выделением молекулы этилена составляет 29 кДж/моль (табл. 2). Это значение близко к расчетной теплоте адсорбции этилена на структурной ОН-группе цеолита [8, 11], хотя и оказывается несколько ниже величины, определенной экспериментально (35–40 кДж/моль на НУ [12]).

В комплексе молекула воды координирована атомом алюминия, а молекула этилена связана трехцентровой связью  $(C=C) \cdots H$  с одним из атомов водорода молекулы воды ( $H^{w1}$ ). Расстояния  $C \cdots H^{w1}$  в ней близки, а связь  $O^w - H^{w1}$  молекулы воды практически перпендикулярна связи  $C=C$  этилена. Отметим, что аналогичные структуры с трехцентровой связью, сходные с неклассическими карбокатионами, были найдены в случае взаимодействия этилена и других олефинов с мостиковой ОН-группой цеолита [11, 13, 14]. Рассматриваемое взаимодействие приводит к небольшому удлинению связи  $C=C$  в этилене – на 0.0007 нм. Координационная связь  $Al \cdots O^w$  между молекулой воды и кластером изменяется, по сравнению с комплексом “вода – кластер”, также незначительно (укорачивается на 0.0004 нм). Связь  $O^w - H^{w1}$  в молекуле воды удлиняется сильнее, на 0.0015 нм.

Колебательный анализ в гармоническом приближении предсказывает значительный красный сдвиг частоты валентного колебания связи  $O^w - H^{w1}$  в молекуле воды (305  $cm^{-1}$  относительно соответствующего колебания в комплексе “вода – кластер”) и небольшой красный сдвиг частоты колебания двойной связи  $C=C$  в молекуле этилена (19  $cm^{-1}$  относительно свободной молекулы). Эти сдвиги свидетельствуют о заметном взаимодействии между молекулами воды и этилена в поле кластера; более того, они близки к величинам



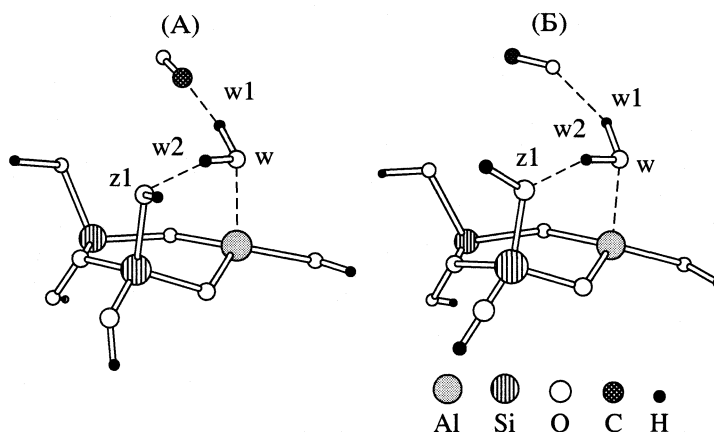


Рис. 3. Комплексы “СО – вода – кластер”.

сдвига полос валентных колебаний О–Н и С=С при адсорбции олефинов на мостиковой ОН-группе цеолита [8].

*Монооксид углерода.* Адсорбция СО преимущественно используется для изучения ЛКЦ, однако зачастую в исследуемом образце одновременно присутствуют как протонные, так и апротонные кислотные центры. Накоплен ряд экспериментальных данных по свойствам адсорбционных комплексов СО на мостиковых гидроксильных группах цеолитов, и поэтому представляет интерес сравнение с ними свойств комплекса “СО – вода – кластер”.

В поле кластера СО может образовывать с молекулой воды комплексы с ван-дер-ваальсовой связью С...Н (А) или О...Н (Б) (рис. 3). Обоим комплексам соответствует минимум на поверхности потенциальной энергии, однако комплекс А устойчивее на 10 кДж/моль (табл. 3).

Таблица 2. Характеристики комплекса “этилен–вода–кластер” ( $E_{\text{дисс}}$ , кДж/моль;  $R$ , нм;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ )

Параметры	$\text{C}_2\text{H}_4$ (газ)	Комплекс
$E_{\text{дисс}}$	–	29.1
Молекула воды		
$R(\text{O}^{\text{w}}\text{H}^{\text{w}1})$	–	0.0993
$\nu(\text{O}^{\text{w}}\text{H}^{\text{w}1})$	–	3390
Молекула этилена		
$R(\text{C}\text{C})$	0.1340	0.1347
$\nu(\text{C}\text{C})$	1656	1638
Межмолекулярные связи		
$R(\text{H}^{\text{w}1}\dots\text{C}^{1,2})$	–	0.2246, 0.2316
$R(\text{Al}\dots\text{O}^{\text{w}})$	–	0.1961

Согласно расчету, в комплексе А должен наблюдаться красный сдвиг частоты гармонического колебания ОН-группы воды, взаимодействующей с СО, на  $297\text{ см}^{-1}$  и синий сдвиг колебания СО на  $38\text{ см}^{-1}$ . Эти значения очень близки к экспериментальным сдвигам полос валентных колебаний ОН и СО при адсорбции СО на мостиковой гидроксильной группе цеолита (красный  $298\text{--}310\text{ см}^{-1}$  и синий  $32\text{--}36\text{ см}^{-1}$  соответственно [8]). В случае комплекса Б такого сходства не наблюдается: частоты колебаний ОН и СО претерпевают красный сдвиг на  $58$  и  $24\text{ см}^{-1}$  соответственно. Таким образом, только более устойчивый комплекс А оказывается близок по своим свойствам к структурам, образующимся при адсорбции СО на мостиковых гидроксильных группах цеолитов.

*Общие тенденции.* В ряду аммиак–этилен–СО энергия взаимодействия с водой в поле цеолитного кластера понижается, что совпадает с пред-

Таблица 3. Характеристики комплексов “СО–вода–кластер” ( $E_{\text{дисс}}$ , кДж/моль;  $R$ , нм;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ )

Параметры	СО (газ)	А	Б
$E_{\text{дисс}}$	–	24.5	14.7
Молекула воды			
$R(\text{O}^{\text{w}}\text{H}^{\text{w}1})$	–	0.0993	0.0981
$\nu(\text{O}^{\text{w}}\text{H}^{\text{w}1})$	–	3398	3637
Молекула СО			
$R(\text{C}\text{O})$	0.1151	0.1146	0.1153
$\nu(\text{C}\text{O})$	2105	2143	2081
Межмолекулярные связи			
$R(\text{H}^{\text{w}1}\dots\text{C}/\text{O}^{\text{CO}})$	–	0.2017	0.2052
$R(\text{H}^{\text{w}2}\dots\text{O}^{\text{z}1})$	–	0.1778	0.1730
$R(\text{Al}\dots\text{O}^{\text{w}})$	–	0.1975	0.1976

**Таблица 4.** Заряды в тройных комплексах "акцептор – вода – кластер", а.е.

Комплекс	Аммиак (А)	Аммиак (Б)	Этилен	СО (А)	СО (Б)
Акцептор	0.1068	0.6464*	0.0623	0.0668	0.0288
Вода	0.1364	-0.3493*	0.1325	0.1238	0.1614
Кластер	-0.2342	-0.2971	-0.1948	-0.1906	-0.1902

\* Для структуры Б комплекса "аммиак–вода–кластер" приведены заряды фрагментов  $\text{NH}_4$  и  $\text{O}^{\text{H}}\text{N}^{\text{W}2}$ .

ставлениями об относительной величине сродства к протону для этих молекул. При этом для каждой из них непосредственное взаимодействие с изучаемым ЛКЦ [15] оказывается энергетически выгоднее, чем с водой на таком центре. Данный факт согласуется с экспериментальными данными, показывающими, что молекулы со свойствами основания по Льюису адсорбируются в первую очередь на свободных ЛКЦ в структуре цеолитов, и только после их заполнения – на протонных центрах [9, 10].

В этом же ряду возрастает расстояние  $\text{Al}\dots\text{O}^{\text{W}}$  между кластером и молекулой воды в соответствующем тройном комплексе. Следовательно, степень основности молекулы акцептора протона непосредственно влияет на взаимодействие молекулы воды с ЛКЦ.

Анализ распределения электронной плотности показывает, что свойства молекулы акцептора протона влияют на эффективные заряды как молекулы воды, так и кластера (табл. 4). Наибольшее возмущение кластер испытывает в случае образования ионной пары в тройном комплексе с аммиаком, так как перенос протона приводит к образованию значительного положительного заряда на фрагменте  $\text{NH}_4$  и поляризации всего комплекса. В нейтральных комплексах абсолютная величина заряда на кластере уменьшается в уже упомянутом ряду аммиак–этилен–СО в согласии со снижением в этом ряду протоноакцепторных свойств исследуемых молекул.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ свойств комплексов аммиака, этилена и СО с молекулой воды в поле фрагмента цеолита, содержащего модельный ЛКЦ на трехкоординированном атоме алюминия, позволяет сделать следующий вывод. "Адсорбция" воды на таком центре приводит к значительному усилению ее протонодонорных свойств. Во взаимодействии с указанными молекулами вода, связанная ЛКЦ, ведет себя подобно мостиковой гидроксильной группе цеолита. При этом образуются соединения, близкие по своей структуре и свойствам (энергия диссоциации, сдвиги частот в ИК-спектре) к адсорбционным комплексам на

бренстедовских центрах цеолитов. В частности, активированная полем ЛКЦ молекула воды приобретает способность протонировать молекулу аммиака с образованием энергетически выгодной ионной пары, а с молекулой этилена образует структуру, приближающуюся к неклассическому карбокатиону. Выявленная тенденция позволяет объяснить появление протонных центров при обработке дегидроксилированных цеолитов водой и без привлечения гипотезы о предварительной диссоциации последней.

Авторы благодарят доктора Стюарта и компанию Fujitsu Limited за любезно предоставленный пакет программ МОРАС93.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. С. 188.
2. Пельменичиков А.Г., Сенченя И.Н., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 233.
3. Домрачева Т.М., Новаковская Ю.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 1249.
4. Кубасов А.А., Тончиева К.В. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Прим. цеолитов в катализе". М., 1981. С. 254.
5. Stewart J.J.P. МОРАС 93.00. Fujitsu Limited, Tokyo. 1993.
6. Jaguar 3.5. Schrödinger. Inc. Portland. OR. 1998.
7. Gale J.D. // Topics in Catalysis. 1996. V. 3. P. 169.
8. Sauer J., Ugliengo P., Garrone E., Saunders V. // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 2095.
9. Капустин Г.И., Кустов Л.М., Глонти Г.О. и др. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1129.
10. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. С. 370.
11. Evleth E.M., Kassab E., Jessri H. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 11368.
12. Cant N.W., Hall W.K. // J. Catal. 1972. V. 25. P. 161.
13. Kazansky V.B. // Catalysis Today. 1999. V. 51. P. 419.
14. Limtrakul J., Nanok T., Jungstittiwong S. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 349. P. 161.
15. Тухий Я.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.183

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦ САЖИ  
ПРИ АДСОРБЦИИ ВОДЫ

© 2003 г. Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова, Н. А. Зубарева, О. Б. Поповичева, Н. К. Шония

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

Поступила в редакцию 11.06.2002 г.

Изучены гигроскопические свойства частиц сажи, производимой разрядом на графитовых электродах и применяемой в качестве модельного образца для атмосферных исследований. С помощью адсорбционных, калориметрических и спектроскопических исследований показано наличие у этой сажи признаков гидрофильности. Получены изотермы адсорбции–десорбции и дифференциальной теплоты адсорбции, позволяющие предположить, что процесс увлажнения поверхности сопровождается изменениями в структуре агрегатов частиц под действием паров воды. При многократном повторении циклов адсорбции/десорбции установлены изменения удельной поверхности, вероятно, благодаря образованию межчастичной мезопористости вокруг контактов частиц или в результате “набухания”. Замечено, что под действием насыщенных паров структура стабилизируется. Отмечено, что сравнительный анализ теплот смачивания указывает на высокую степень гидрофильности сажи после воздействия насыщенных паров; эмиссия частиц с такими свойствами в атмосферу может с большой степенью вероятности способствовать образованию облачности и конденсационного следа самолета.

В последнее время вопрос о последствиях выбросов авиации в атмосферу приобретает все большее значение в связи со значительной ролью, которую могут играть сажевые аэрозоли в формировании конденсационного следа самолета и образовании облачности [1]. Однако эффективность их превращения в облачные ядра конденсации не определена. Одной из причин является предполагаемая начальная гидрофобность эмиссионных сажевых аэрозолей, что основано на исследованиях свойств сажи, получаемых в лабораторных условиях [2]. Первые исследования гигроскопичности сажевых частиц, произведенных в камере сгорания реактивного двигателя, показали, что благодаря химической неоднородности и микропористости, они способны адсорбировать пары воды в значительном количестве [3, 4].

Одной из наиболее широко используемых саж, образцы которой могут быть модельными для атмосферных исследований, является сажа, получаемая при разряде на графитовых электродах [5–9]. Широкие исследования нуклеационной активности частиц такой сажи во влажной атмосфере приводят к необходимости систематического изучения способности ее частиц адсорбировать пары воды в широком диапазоне относительной влажности атмосферы.

Эффект превращения агрегатов сажи в более плотные структуры в среде конденсированного пара наблюдался в [8, 10]. В [10] показано снижение размеров агрегатов частиц сажи, создаваемых разрядом на графитовых электродах, приблизительно на 10% уже при относительной

влажности  $\approx 70\%$ . Предполагается, что такая структурная изменчивость связана с деформирующим действием капиллярных сил [11]. Влияние деформации должно проявляться при измерениях изотермы и теплоты адсорбции воды.

Структурная деформация ряда сорбентов, наблюдаемая в процессе адсорбции и возможные ее причины, обсуждаются во многих работах, в частности при адсорбции воды на вермикулите [12] и глинистых материалах [13], а также бензола в микропористых углях [14]. Описанный в [14] механизм “набухания” адсорбента при адсорбции бензола при высоких относительных давлениях предполагает слабые силы сцепления между частицами, преодолевая которые, молекулы бензола открывают доступ к новой поверхности, предоставляя ей возможность прогрессивно участвовать в адсорбционном процессе. Эта схема находит свое отражение в изотермах адсорбции особого вида, когда наблюдается протяженный гистерезис вплоть до  $p/p_s \rightarrow 0$ , объясняемый, в частности, участием в десорбционном цикле уже большей поверхности адсорбента.

Изучая адсорбцию воды на углеродных волокнах адсорбционно-калориметрическим методом, авторы [15] наблюдали во всем интервале заполнения теплоты адсорбции ниже теплот конденсации, а также появление на термограммах эндотермических тепловых эффектов. Причиной этих эффектов авторы считают неизвестный ранее факт субмикроскопического “набухания” углеродных волокон под действием паров воды.

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбционных и энергетических свойств поверхности сажи, полученной разрядом на графитовых электродах, с целью определения механизма ее взаимодействия с парами воды при многократных циклах адсорбции/десорбции и под действием насыщенных паров. На основе измерений изотерм и теплот адсорбции воды изучаются структурные превращения, указаны эффекты стабилизации структуры при воздействии насыщенных паров, определена степень гидрофильности поверхности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Частицы сажи получались в электродуговом разряде между графитовыми электродами в чистом аргоне (99.9999%, Messer Griesheim) тем же методом, как описано в [5]. Использовался генератор GFG 1000 Palas, работающий при разрядной частоте  $\approx 300$  Гц и скорости потока аргона  $\approx 5.2$  л/мин. Сажа собиралась на тефлоновых фильтрах в потоке газа на выходе генератора. Перед началом экспериментов методом тепловой десорбции измерялась удельная поверхность сажи, которая составила  $310 \text{ м}^2/\text{г}$ ; повторное измерение на том же образце дало меньшее значение  $\sim 250 \text{ м}^2/\text{г}$ . Наблюдаемая разница со значениями 395 и  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , полученными в [16] и [7], возможно, связана со структурными различиями сажи в процессе формирования, а также с разными методиками измерений и выбором стандарта для сравнения. В ходе экспериментов из изотерм адсорбции азота и воды удельная поверхность сажи определялась по уравнению БЭТ.

Серии экспериментов состояли из семи циклов измерений изотерм адсорбции/десорбции паров воды. Серия первых трех циклов измерений проводилась на объемной адсорбционно-вакуумной установке, описанной в [17], при 303 К. Учитывался холостой опыт адсорбции воды в измерительной части аппаратуры. Предварительная подготовка образцов перед каждым циклом адсорбционных измерений состояла в вакуумировании при 473 К до остаточного давления менее  $0.001 \text{ мм рт. ст.}$  Во втором цикле одновременно проводились измерения дифференциальной теплоты адсорбции в зависимости от количества адсорбированной воды в калориметре ДАК-1-1, соединенном с адсорбционной установкой.

Следующая серия с четвертого по шестой цикл измерений изотерм адсорбции/десорбции проводилась при 279, 291 и 303 К на вакуумных электромагнитных весах, описанных в [17]. После проведения адсорбции в четвертом цикле измерений образец выдерживался в насыщенных парах при комнатной температуре в течение 120 ч. По окончании этой серии экспериментов измерялась изотерма низкотемпературной адсорбции азота при 77 К с учетом поправок на "плаучесть", как это

рекомендовано в [18]. Последний, седьмой цикл измерений изотермы адсорбции паров воды был проведен при 291 К для проверки воспроизводимости изотермы в конце серий измерений. Теплоты смачивания водой и бензолом измерялись в калориметре, построенном в МГУ и описанном в [17]. Для измерений использовались водный бидистиллат и бензол для хроматографии.

Инфракрасные спектры поверхности сажи снимались на спектрофотометре UR-20 в диапазоне от 200 до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Использовалась стандартная методика смешения и прессования с КВг при разбавлении 1 : 465. Сажа предварительно не нагревалась и не вакуумировалась.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Адсорбционные и энергетические характеристики сажи*

Изотермы адсорбции-десорбции воды при 303 К в первых трех циклах измерений представлены на рис. 1а. Изотерма адсорбции первого цикла имеет узкую петлю гистерезиса при относительных давлениях  $p/p_s \sim 0.6-0.8$ , свидетельствующую о наличии в саже небольшого количества мезопор со средним радиусом более 2.1 нм, оцененном по уравнению Томсона-Кельвина. Эта величина сопоставима с данными электронной микроскопии частиц такой сажи, наблюдаемой в виде агломератов мельчайших первичных частиц диаметром  $\sim 6.6 \pm 1.7 \text{ нм}$  [19] и 10 нм [8]. Анализ внутренней структуры частиц показывает, что они имеют однородное аморфное строение без внутренней микропористости [19]. Поэтому разумно предположить, что первичная пористость исследуемой сажи определяется порами, образованными пространствами между частицами, собранными в агломераты.

Анализ изотермы адсорбции в первом цикле адсорбционных измерений, представленной на рис. 1а, показывает, что количество воды в монослое, определяемое по методу БЭТ при относительных давлениях от 0.1 до 0.7 составляет  $a_m \sim 0.92 \text{ ммоль/г}$ . Тогда поверхность, доступная для адсорбции воды, оказывается  $S_{\text{H}_2\text{O}} \sim 56 \text{ м}^2/\text{г}$ , если предположить сечение молекулы воды равным  $0.1 \text{ нм}^2$  [20]. Такое значение  $S_{\text{H}_2\text{O}}$ , более, чем в 5 раз меньше поверхности статистически плотного слоя адсорбированных молекул, определяемого по термодесорбции азота  $S_{\text{N}_2}$ . Согласно механизму адсорбции паров воды на углеродных адсорбентах [21, 22], сначала вода адсорбируется на первичных активных центрах, определяемых, возможно, наличием кислородосодержащих групп, а количество первичных активных центров соответствует величине  $a_m$  [21, 22].

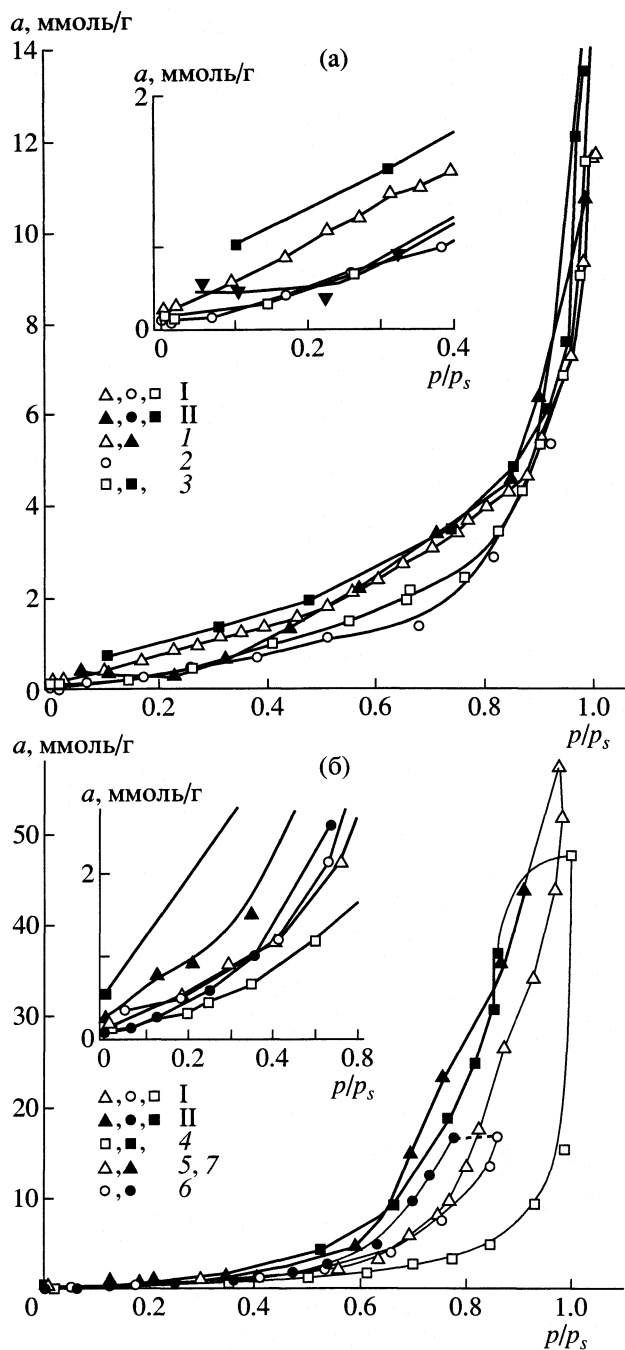


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции паров воды на исследуемой сажи; I – адсорбция, II – десорбция: а) объемная установка при 303 К первый (1), второй (2), третий (3) циклы; б) весовая установка: при 279 К четвертый (4), при 291 К пятый и седьмой циклы (5), при 303 К шестой цикл (6).  
На вставках даны изотермы в области малых относительных давлений.

Десорбционная ветвь изотермы первого цикла лежит ниже адсорбционной, что указывает на падение удельной поверхности сажи, занимаемой молекулами воды, в результате первого цикла адсорбции-десорбции. По-видимому, в данном случае мы

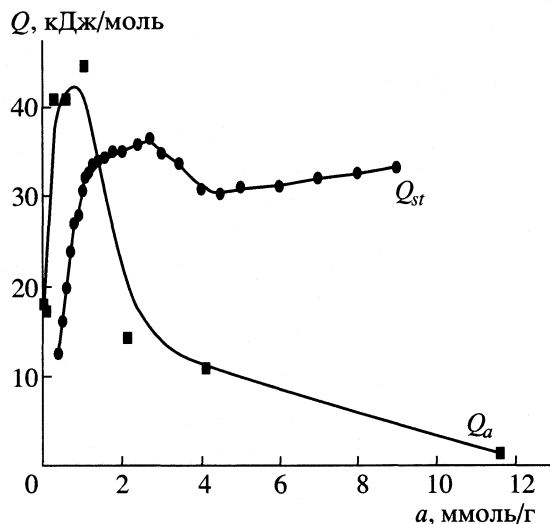


Рис. 2. Дифференциальная ( $Q_a$ ) и изостерическая ( $Q_{st}$ ) теплоты адсорбции в зависимости от количества адсорбированной воды.

наблюдаем эффект деформирующего действия капиллярных сил, проявляющийся в уменьшении размеров агломератов как в [8, 10], и в уплотнении структуры в процессе адсорбции. При уплотнении некоторые молекулы воды могут оказаться запертыми во внутренних полостях весьма малого размера, что приводит к необратимой десорбции, наблюдаемой на уровне 0.5 ммоль/г на десорбционной ветви в первом цикле измерений (см. рис. 1а).

Подтверждением предлагаемого механизма адсорбции воды и изменения структуры агломератов в процессе адсорбции может служить характерная зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды  $Q_a$ , представленная на рис. 2. Отметим, что теплота адсорбции, измеряемая при малых относительных давлениях  $Q_a \sim 17$  кДж/моль близка к энергии водородной связи, образуемой адсорбирующейся молекулой воды с первичным адсорбционным центром. По мере роста количества адсорбируемых молекул формируются кластеры воды за счет образования водородных связей с другими адсорбированными молекулами воды и теплота достигает значения, близкого к теплоте конденсации воды  $L \approx 43.8$  кДж/моль, как это наблюдалось при адсорбции молекул воды для некоторых углеродных адсорбентов [23]. Однако характерной особенностью кривой зависимости дифференциальных теплот адсорбции от количества адсорбированной воды в наших экспериментах является то, что она достигает максимума при значениях  $\sim 0.8$  ммоль/г и дальше начинает сильно падать почти до нуля. Этот максимум хорошо согласуется с величиной  $a_m = 0.83$  ммоль/г, вычисленной по уравнению БЭТ из изотермы адсорбции второго цикла изме-

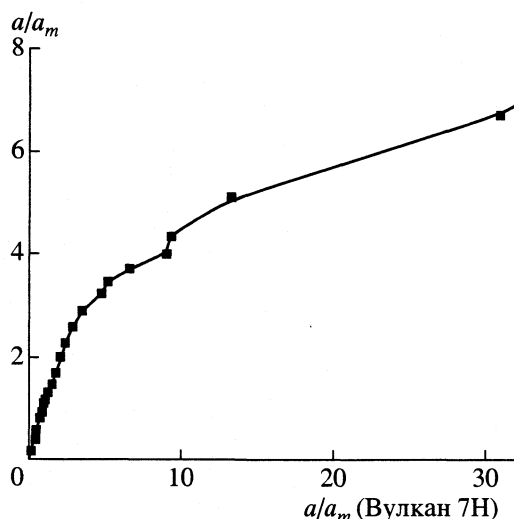


Рис. 3. Сравнение изотермы адсорбции паров воды при 303 К (первый цикл) на исследуемой саже с изотермой адсорбции воды на саже Вулкан 7Н.

рений, полученной одновременно с дифференциальной теплотой адсорбции. В заключении отметим, что такой же как в [15] эндотермический тепловой эффект четко проявляется на калориметрических термограммах при наших измерениях в области малых заполнений поверхности.

Для выявления особенностей адсорбции паров воды в данном случае полезно провести сравнительный анализ с помощью изотермы адсорбции воды на непористой поверхности [22], показывающий влияние структуры и химического состояния поверхности исследуемой сажи. На рис. 3 представлен сравнительный график на основе изотермы адсорбции воды на графитированной саже “Вулкан 7Н”, построенный в координатах относительных величин адсорбции к числу первичных адсорбционных центров ( $a/a_m$ ). Данные по адсорбции на саже “Вулкан 7Н” брались из [22], вычисленное по уравнению БЭТ значение  $a_m$  оказалось  $\sim 0.01$  ммоль/г. Первоначальная линейная зависимость до  $a/a_m \sim 3$  указывает на образование на поверхности независимых кластеров из двух-трех молекул. Дальнейшее отклонение сравнительного графика от линейной зависимости, по всей вероятности, связано со слиянием кластеров с последующим заполнением мезопор за счет капиллярной конденсации и с изменением структуры агломератов частиц [11] или с частичным их разрушением. Последний процесс эндотермичен, что и является причиной падения дифференциальной теплоты адсорбции почти до нуля.

Полученный эффект аналогичен наблюдаемому в [15] эндотермическому тепловому эффекту при “набухании” углеродных волокон. Отметим, что существенное падение теплоты адсорбции  $Q_a$

происходит в диапазоне, где в [10] наблюдали значительное уменьшение размера агломератов.

При втором цикле измерений изотермы адсорбции паров воды после регенерации образца происходит снижение количества адсорбируемых молекул по сравнению с первым циклом (см. рис. 1а), что еще раз указывает на уменьшение удельной поверхности сажи, доступной для молекул воды, после первого цикла адсорбции–десорбции (вычислено по БЭТ 56 и 50 м<sup>2</sup>/г соответственно). В третьем цикле адсорбции–десорбции появляется новая характерная черта – ярко выраженный гистерезис, простирающийся выше адсорбционной ветви вплоть до  $p/p_s \rightarrow 0$ , что характерно для “набухающих” сорбентов при проникновении молекул адсорбата в узкие поры [14]. Этот факт указывает на то, что изменения, приводящие к уплотнению структуры в первом цикле, усугубляются во втором и третьем циклах и рожают необратимые изменения структуры, связанные с появлением пор, возможно, в областях вокруг точек контактов частиц. Мы можем предположить, что действующие капиллярные силы вызывают наиболее вероятное смещение крайних частиц в агломерате. Наблюдаемое падение теплоты адсорбции может быть связано с затратой энергии, необходимой для разрыва межчастичных связей и деформации структуры агломерата. Всевозможные дефекты и трещины появляются в местах деформации, вызывая изменение структуры. Появление микропористости, возможно, сопровождается формированием новой гидрофобной поверхности, идентифицируемой как понижение площади поверхности, доступной для молекул воды после адсорбционных циклов.

#### Воздействие насыщенных паров и температуры

Следующая серия измерений изотерм, с четвертого по шестой цикл, показанная на рис. 1б, отличается от предыдущей тем, что она была выполнена на весовой адсорбционной установке при более низких температурах 279 и 291 К, а также при 303 К. Прежде всего важно отметить, что изотерма третьего цикла (на объемной установке) при 303 К идеально совпадает с изотермой четвертого цикла (на весовой установке) при 279 К. После достижения  $p/p_s \approx 1$  в четвертом цикле измерений образец оставался на длительное время  $\sim 120$  ч под воздействием насыщенных паров при комнатной температуре с целью моделирования возможных изменений структуры. Анализ изотерм адсорбции показывает, что в течение всего времени интенсивно протекал процесс конденсации паров воды в мезо- и макропорах, что привело к существенному увеличению полного количества адсорбированного вещества, а также ширины гистерезисной петли четвертого цикла. Во всех остальных циклах измерений получены ярко выра-

женные петли гистерезиса гораздо меньшей ширины, свидетельствующие о наличии мезопористости.

Необходимо отметить три наиболее важные особенности, наблюдаемые в этой серии измерений. Первая – повышение адсорбции с ростом температуры от 279 до 303 К, подобно наблюдаемому для графитированной сажи Графон [24]. Такое свойство сажи Графон в [24] было объяснено малой изостерической теплотой адсорбции ( $Q_{st}$ ) по сравнению с теплотой конденсации ( $L$ ) во всем диапазоне относительных давлений. В нашем случае рассчитана зависимость  $Q_{st}$  от количества адсорбированной воды по изотермам при 279 и 291 К, которая в области 3–10 ммоль/г превышает дифференциальную теплоту адсорбции примерно в 3 раза (рис. 2). Здесь следует еще раз подчеркнуть, что дифференциальная теплота измерена в калориметре до выдержки сажи в насыщенных парах воды и относится к определенной температуре – 303 К. В то же время изостерическая теплота адсорбции рассчитана из двух изотерм, одна из которых была измерена до выдержки сажи в насыщенных парах воды, а другая – после, и относится к интервалу 279–291 К (средняя температура 285 К). Как уже упоминалось, из сравнения рис. 1а и 1б следует, что изотермы третьего и четвертого циклов измерений совпадают, несмотря на различия в температурах и способах измерений. Кроме того, именно в области концентраций адсорбированной воды свыше 3 ммоль/г происходят наиболее заметные изменения адсорбции после выдержки сажи в насыщенных парах воды: предельное количество адсорбированной воды при  $p/p_s = 1$  увеличивается более, чем в 3.5 раза! Таким образом, напрашивается вывод о том, что поверхность сажи после 120 ч выдержки в насыщенных парах существенно изменилась, а рассчитанная изостерическая теплота отражает эти изменения.

Второй важной особенностью изотерм, измеряемых при длительном воздействии насыщенных паров, является вид протяженного гистерезиса, простирающегося вплоть до нулевого давления. Такой гистерезис характерен для набухающих адсорбентов и связывается с удерживанием адсорбата в микропорах [14]. Этот факт является вторым после анализа первой серии изотерм указанием на возможное появление в образце сажи микропористости. Поэтому мы можем сделать вывод, что в результате многократных циклов адсорбции–десорбции воды и длительного воздействия насыщенных паров в частицах сажи формируется микропористость, которая уже на данном этапе определяет механизм адсорбции и десорбции паров воды. Для подтверждения предлагаемой гипотезы после шестого цикла было проведено измерение изотермы адсорбции азота с целью повторного определения удельной поверхности

сажи и определения параметров пористой структуры.

Рассчитанная удельная поверхность по уравнению БЭТ в области  $p/p_s$  до 0.02 оказалась равной  $S_{N_2} = 640 \text{ м}^2/\text{г}$ , что приблизительно в 2 раза больше значения, полученного при измерении удельной поверхности сажи методом тепловой десорбции до начала адсорбционных экспериментов. Параметры пористой структуры сажи: предельный объем микропор ( $W_0$ ) и характеристическая энергия адсорбции ( $E_0$ ) (кДж/моль) определялись на основе изотермы адсорбции азота по уравнению Дубинина–Астахова (ДА) теории объемного заполнения микропор [25]. Полуширина микропор  $\bar{x}$  (нм) определялась соотношением  $\bar{x} = k/E_0$ , где  $k = 13.03 - 1.53 \times 10^{-5} E_0^{3.5}$ . Анализ изотермы адсорбции азота показал, что в координатах уравнения ДА данные хорошо спрямляются, что дает значения  $W_0 \sim 0.27 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $E_0 \sim 12.3 \text{ кДж/моль}$ ,  $\bar{x}$  (нм)  $\sim 1 \text{ нм}$ . Оценка площади поверхности микропор  $\sim 270 \text{ м}^2/\text{г}$ , которая определяет разницу между первоначальной поверхностью и поверхностью после воздействия насыщенных паров.

Третий наиболее значительный результат, полученный из анализа последнего седьмого цикла, измеренного повторно при 291 К, следует из сравнительного сопоставления с изотермой в пятом цикле. Получено весьма хорошее совпадение как для адсорбционной, так и для десорбционной ветвей, т.е. больше не наблюдается особенностей адсорбции как в первых сериях, характеризующихся значительной необратимостью изотерм. По-видимому, после многочисленных циклов адсорбции–десорбции и длительного воздействия паров воды произошла стабилизация структуры агрегатов частиц сажи. Такой эффект стабилизации или “старения” обнаружен в [10] с помощью электронной микроскопии сажевых частиц, полученных в потоке гелия электроразрядом между графитовыми электродами. Отбор проб сажи из потока гелия производили до и после выдержки аэрозоля в насыщенных парах воды при 363 К в течении 10–20 мин.

#### *Анализ степени гидрофильности частиц сажи*

Анализ адсорбционных свойств частиц сажи, производимых разрядом на графитовых электродах, во влажной атмосфере, показал, что этот вид сажевых аэрозолей, широко используемых для атмосферных исследований, имеет ряд специфических особенностей. Для этого мы провели классификацию степени гидрофильности двумя методами: 1) на основе сравнительного анализа количества воды, адсорбированного в первоначальной области изотермы, где наиболее существенна хи-

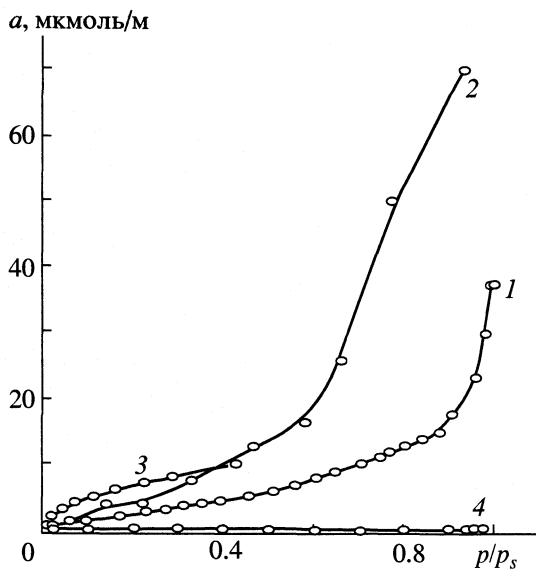


Рис. 4. Абсолютные изотермы адсорбции паров воды при 303 К на исследуемой саже (1), на саже КСРД (2), на силикагеле [26] (3) и на саже Графон [24] (4). Данные [24] увеличены в 10 раз.

мья поверхности, и 2) используя традиционный метод сравнения отношения теплот смачивания, измеренных при погружении образца в бензол и воду.

Гидроксильная поверхность силикагеля, покрытая гидроксильными группами при концентрации  $\sim 6.75$  OH на  $100 \text{ \AA}^2$  [26], может быть использована для сравнения как истинно гидрофильная поверхность. С другой стороны, графитированная поверхность сажи Графон, характеризуемая высокой однородностью с малой долей гидрофильных центров [24], выбирается как истинно гидрофобный образец. На рис. 4 для сравнения представлены абсолютные изотермы адсорбции воды, рассчитанные на единицу поверхности, на исследуе-

Удельная поверхность ( $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), относительная гидрофильность ( $h$ ), отношение  $S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{N}_2}$  и теплоты смачивания бензолом и водой ( $\text{кДж}/\text{м}^2$ )

Образцы	$S$	$h$	$S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{N}_2}$	$\Delta H_b$	$\Delta H_w$
I	330 [26]	1	1/2.6	–	–
	353 [30]			220 [30]	210 [30]
II	310	0.35	1/5.5	–	–
	640			188	151
III	83 [24]	0.0037	1/1500	–	–
	97 [30]			114 [30]	32 [30]
IV	48 [27]	0.6	1/3	–	–

Обозначения: I – силикагель, II – исследуемая сажа, III – сажа Графон, IV – сажа КСРД.

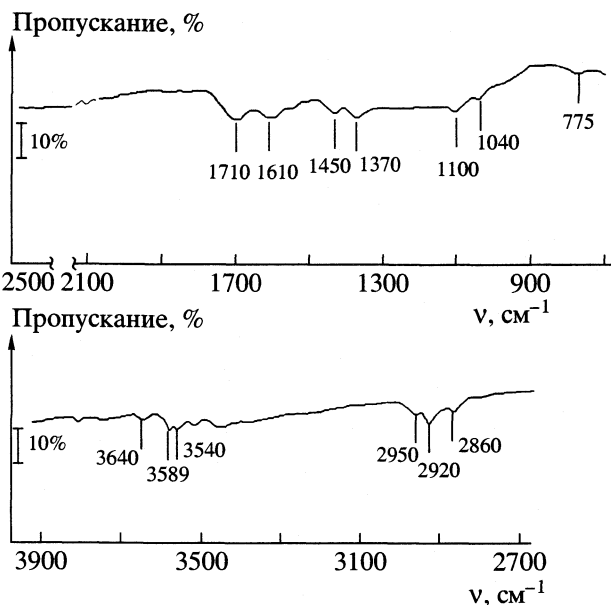


Рис. 5. ИК-спектр исследуемой сажи.

мой саже, на саже, полученной в камере сгорания реактивного двигателя (КСРД) [3, 27], на силикагеле [26] и на саже Графон [24]. Степень гидрофильности поверхности исследуемой сажи, характеризуемая по начальному участку изотермы и величине  $a_m$ , относительно высокая. Из сравнения изотерм в произвольно выбранной точке  $p/p_s$ , например  $\approx 0.2$ , следует, что сажа, получаемая разрядом на графитовых электродах, менее гидрофильна, чем гидрофильный силикагель (в 2.8 раза), но более гидрофильна, чем гидрофобный Графон (в 95 раз!). Таблица содержит данные относительной гидрофильности указанных образцов по отношению к силикагелю.

Интересно, что в области  $p/p_s \sim 0.2$  изотерма воды на саже КСРД не сильно отличается от изотермы на саже, получаемой разрядом на графитовых электродах, но далее растет значительно круче, вероятно, из-за вклада в адсорбцию щелевидных пор, идентифицируемых по характерному виду гистерезиса изотермы адсорбции бензола [3].

Более того, широко принято характеризовать гидрофильность поверхности отношением поверхности, доступной для адсорбции воды, к полной поверхности, занимаемой монослоем молекул, определяемым по адсорбции азота, т.е. отношением  $S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{N}_2}$ . Значения этого отношения для всех указанных образцов приведены в таблице. Для сажи, получаемой разрядом на графитовых электродах, отношение  $S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{N}_2}$  оказалось равным  $\sim 0.2$ , т.е. одна пятая часть поверхность является гидрофильной благодаря существованию гидрофильных адсорбционных центров.



Природа этих центров может быть определена при идентификации полос ИК-спектров поглощения сажи, представленных на рис. 5. Анализ спектров показал наличие нескольких широких полос, характерных для поверхности саж [6, 28]. В спектре присутствует широкая полоса в диапазоне от 800 до 1600  $\text{см}^{-1}$ , которая в [6] относится к колебаниям углеродного скелета  $\begin{array}{c} | & | \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ | & | \end{array}$  и  $\begin{array}{c} | & | \\ -\text{C}=\text{C}- \\ | & | \end{array}$  сажи. Отсюда можно предположить, что сажа, производимая разрядом на графитовых стрижках, состоит в основном из аморфных частиц, практически не содержащих графитированных микрокристаллитов, что, с другой стороны, прекрасно согласуется с результатами [19].

Наиболее интенсивно проявились полосы в области 1710 и 1610  $\text{см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к колебаниям  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$  карбоксильных и карбонильных групп. Полосы в области 1000–1200  $\text{см}^{-1}$  могут быть вызваны колебаниями группы  $\begin{array}{c} | & | \\ -\text{C}-\text{O}- \\ | & | \end{array}$ , входящей в различные ароматические структуры, а в области 1300–1500  $\text{см}^{-1}$  – колебаниями фенольных, гидроксильных и  $\text{CH}_2$ -групп, которые могут быть потенциальными центрами адсорбции молекул воды. В спектре наблюдаются также полосы при 2860, 2920 и 2950  $\text{см}^{-1}$ , объясняемые  $\begin{array}{c} | \\ -\text{CH} \end{array}$ -колебаниями алифатических групп. А в области 3500–3700  $\text{см}^{-1}$  имеется несколько максимумов поглощения, принадлежащих ОН-группам поверхности, также относящимся к возможным активным адсорбционным центрам поверхности.

Возможно, гидрофильные неоднородности на гидрофобной поверхности могут играть существенную роль в способности образовывать частицами сажи льдовые ядра нуклеации, подобно тому, как это происходит на поверхности AgI [24, 28]. И хотя в классической коллоидной химии AgI признан как гидрофобный материал, в физике облаков он является истинно гидрофильным. Поверхность AgI обладает гидрофильными узлами, как было предположено в [28], на которых адсорбируются молекулы воды, формирующие кластеры, и которые, в свою очередь, могут превращаться в зародыши льда при достижении условий на нуклеацию в окружающей атмосфере. Предполагается, что отношение  $S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{N}_2} \sim 1 : 3$  и  $1 : 4$  является важным критерием для способности образовывать льдовые ядра конденсации (критерий Цеттлемойера).

И наконец, в качестве второго способа определения степени гидрофильности сажи можно использовать ее энергетические характеристики, ес-

ли сравнивать теплоты смачивания при погружении в воду  $\Delta H_w$  и бензол  $\Delta H_b$ . Согласно критерию Ребиндера [29] отношение  $\Delta H_w/\Delta H_b$  может быть мерой гидрофильности. В таблице содержатся значения  $\Delta H_w$  и  $\Delta H_b$ , а также отношение  $\Delta H_w/\Delta H_b$  для исследуемой сажи и для образцов сравнения, взятые из [30]. Этот способ позволяет получить интегральную (относящуюся ко всей области заполнения) характеристику вакуумированной поверхности. Как видно из таблицы, сажа, получаемая разрядом на графитовых электродах и выдержанная в насыщенных парах воды при комнатной температуре 120 ч, более близка по этому критерию к гидрофильному силикагелю.

Таким образом, анализ адсорбционных свойств сажи, получаемой разрядом на графитовых электродах, показал, что при воздействии паров воды ряд специфических особенностей не позволяют однозначно квалифицировать свойства ее поверхности как гидрофобные или гидрофильные. Адсорбционные данные и измерения теплот смачивания указывают на то, что исследуемая сажа более близка к гидрофильному образцу. Но калориметрические измерения теплот адсорбции показывают существование относительно низкоэнергетичной поверхности, теплота адсорбции на которой близка к энергии образования водородной связи.

Эмиссия частиц с такими свойствами в атмосферу может привести к изменению их поверхности и пористости в результате значительных флуктуаций относительной влажности. Последняя будет влиять на их способность адсорбировать пары воды до тех пор, пока не наступит стабилизация структуры в насыщенной атмосфере. Однако вопрос о том насколько сажа, производимая разрядом на графитовых электродах, является удачным модельным образцом для атмосферных исследований остается открытым, поскольку до сих пор не изучены физико-химические характеристики эмитируемых самолетом сажевых аэрозолей. Согласно критерию Цеттлемойера сажа КСРД, по-видимому, является более эффективным ядром нуклеации, так как у нее отношение  $S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{N}_2} \sim 1 : 3$ . Однако проведенный анализ особенностей адсорбции и структурных превращений сажи, полученной разрядом на графитовых электродах, безусловно, принесет ценную информацию для дальнейших исследований в этой области.

Авторы признательны программе ИНТАС за финансовую поддержку по проекту № 00-0460 и выражают благодарность группе проф. U. Schurath (Институт Метеорологии и Климата, Карслуэ) за производство и сбор сажи для исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поповичева О.Б., Старик А.М., Фаворский О.Н. // Изв. РАН. Физика атмосф. и океана. 2000. Т. 36. № 2. С. 167.
2. Karcher B., Peter Th., Birmann U.M., Schuman U. // J. Atmos. Sci. 1996. V. 53. P. 3066.
3. Popovitcheva O.B., Persiantseva N.M., Trukhin M.E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. № 19. P. 4421.
4. Персианцева Н.М., Поповичева О.Б., Старик А.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 18. С. 50.
5. Kamm S., Mohler O., Naumann K.-H. et al. // Atmosph. Environ. 1999. V. 33. P. 4651.
6. Kircher U., Scheer V., Vogt R. // J. Phys. Chem. V. 104. P. 8908.
7. Kalberer M., Ammann M., Gaggeler H., Baltensperger U. // Atmos. Environ. 1999. V. 33. P. 2815.
8. Weingartner E., Burtscher H., Baltensperger U. // Ibid. 1997. V. 31. P. 2311.
9. Kotzick R., Panne U., Niessner R. // J. Aerosol. Sci. 1997. V. 28. P. 725.
10. Михайлов Е.Ф., Власенко С.С., Киселев А.А., Рьшикевич Т.И. // Изв. РАН. Физика атмосф. и океана. 1998. Т. 34. № 3. С. 345.
11. Coughlin R.W., Elbirli B., Vergara-Edwards L. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 87. P. 18.
12. Твардовский А.В., Тарасевич Ю.И., Жукова А.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1992. № 1. С. 34.
13. Тарасевич Ю.А., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых материалах. Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.
14. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
15. Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е. // Теорет. и эксперим. химия. 1994. Т. 30. № 2. С. 85.
16. Helsper C., Molter W., Löffler F. et al. // Atmos. Environ. V. 27A. P. 1271.
17. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Никитина Ю.С., Петровой Р.С. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.
18. Кузнецов Б.В., Мореза А.А., Рахманова Т.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1664.
19. Wentzel M., Gorzawski H., Naumann K.-H. et al. // J. Aerosol. Sci. 2002. In press.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
21. Dubinin M.M. // Carbon. 1980. V. 18. P. 355.
22. Варпанетян Р.Ш., Волощук А.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055.
23. Варпанетян Р.Ш., Волощук А.М., Исириkyн А.А., Поляков Н.С. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. С. 191.
24. Zettlemoyer A.C., McCafferty E. // Croatica Chem. Acte. 1973. V. 45. P. 147.
25. Popovitcheva O.B., Trukhin M.E., Persiantseva N.M., Shonija N.K. // Atmos. Environ. 2001. V. 35. № 9. P. 1673.
26. Dubinin M.M., Stoeckli F. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 75. P. 34.
27. Джигит О.М., Киселев А.В., Муттик Г.Г. // Коллоид. журн. 1961. Т. 23. № 5. С. 553.
28. Akhter M.S., Chughtai A.R., Smith D.M. // Appl. Spectroscopy. 1985. V. 39. № 1. P. 143.
29. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. 414 с.
30. Цеттлемойер А., Нарайдан К. // Межфазная граница – твердое тело / Под ред. Э. Флада М.: Мир, 1970. С. 129.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 577.352.333

ГИДРОФОБНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ  
НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛИПИДОВ С ИОНАМИ СЕРЕБРА

© 2003 г. В. П. Пчелкин

Российская академия наук, Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева, Москва

Поступила в редакцию 21.10.2002 г.

На основании анализа хроматографических данных выделены параметры, которые могут служить в качестве меры характерных взаимодействий в  $\pi$ -комплексах катионов серебра с олефиновыми связями молекул ацилсодержащих липидов. На примере ряда известных олефиновых соединений природного происхождения показана тесная взаимосвязь между этими параметрами, вариациями химического потенциала таких молекул при обращенно-фазовой хроматографии с участием солей серебра и реальными значениями координационных чисел атомов серебра в составе данных комплексов.

Важнейшим параметром липидных молекул, как известно, является их гидрофобность (эквивалентная липофильность  $L$  [1]). Установлено, что для одних и тех же молекул ненасыщенных ацилсодержащих липидов в жидкостных системах в отсутствие и при появлении ионов серебра в этих системах ее величина различна. Это можно объяснить лишь образованием  $\pi$ -комплексов ионов серебра с олефиновыми связями липидов [2]. Для разделения многокомпонентных липидных смесей на отдельные фракции, каждую из которых можно обычно охарактеризовать собственной величиной гидрофобности, как правило, применяют различные модификации жидкостной хроматографии, в том числе обращенно-фазовую высокоэффективную жидкостную хроматографию (ОФ ВЭЖХ) и обращенно-фазовую тонкослойную хроматографию (ОФ ТСХ).

Цель настоящей работы – поиск и описание исчерпывающего набора наиболее вероятных комбинаций всех молекулярных параметров, непосредственно участвующих в присутствии катионов серебра в процессе формирования той реальной величины эквивалентной липофильности молекул ненасыщенных ацилсодержащих липидов, которая наиболее полно отражает относительное удержание их отдельных фракций.

ОБРАЩЕННО-ФАЗОВАЯ  
ХРОМАТОГРАФИЯ ЛИПИДОВ

Ранее с указанной целью чаще всего использовали ОФ ТСХ на силикагеле, покрытом тонкой пленкой высших  $n$ -углеводородов. Главным компонентом подвижных фаз для ОФ ТСХ подавляющего большинства липидных смесей является ацетонитрил [3]. Вместе с тем установлено, что возможности методов ОФ ВЭЖХ и ОФ ТСХ при

разделении кислородсодержащих органических соединений в настоящее время примерно равноценны; в качестве подвижной фазы вместо ацетонитрила предпочтительнее использование метанола [4]. При анализе видового состава различных классов нейтральных липидов ОФ ТСХ во многих случаях обеспечивает разделение липидов с одинаковым удерживанием (или емкостным фактором  $k'$ ) в любой иной хроматографической системе [5]. До сих пор этот метод весьма успешно использовали при определении состава нейтральных глицеролипидов [6]. Как и газожидкостную хроматографию (ГЖХ), его наиболее часто применяют, прежде всего, для исчерпывающего разделения многокомпонентных препаратов сложных эфиров высших ненасыщенных жирных кислот природного происхождения [3].

В свою очередь современная ОФ ВЭЖХ с различными модификациями состава подвижной фазы удовлетворительно служит для разделения изомеров положения высших ненасыщенных жирных кислот [7]. Наиболее востребован вариант ОФ ВЭЖХ на частицах силикагеля размером 3–10 мкм с гидрофобной поверхностью, образованной химически привитыми углеводородными цепями [8]. Известно, что селективность разделения сложных смесей высоколипофильных соединений на обращенной фазе в значительной мере зависит от плотности и расположения этих цепей на данной поверхности [9]. Замечено, что для создания оптимальной поверхности наиболее целесообразно использовать именно октадецильные группы [10]. Гидрофобность материала неподвижной фазы часто может заметно варьировать, но истерическая теплота адсорбции при этом значительно не меняется [11, 12].

В настоящее время к высокоэффективным разделениям относят лишь те, в которых число

теоретических тарелок  $N$  превышает  $2 \times 10^3$  [13]. Критическое значение фактора разрешения  $R_s$  любого хроматографического фракционирования, для которого характерно полное разделение двух компонентов анализируемой пробы между собой, равно 0.5 [14]. При этом уровень селективности самого разделения  $\alpha$  этих компонентов должен быть выше 1.04; в данных условиях для осуществления их исчерпывающего разделения ( $R_s \geq 1.5$ ) число  $N$  должно составлять несколько десятков тысяч [15, 16].

Для пары молекул, отличающихся друг от друга наличием дополнительной метиленовой группы, такой уровень  $\alpha$ , т.е.  $\alpha_c$  обычно варьирует в диапазоне от 1.15 до 1.55 у современных колонок с величиной  $N \sim 10^4$  [17, 18]. Разность изменений стандартной энергии Гиббса всегда можно рассчитать [19]:

$$\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -R_g T \ln(k'_{j+1}/k'_j) = -R_g T \ln \alpha_c. \quad (1)$$

Показано, что в диапазоне от 25 до 150°C значение  $\alpha_c$  может падать от 0.557 до 0.378, а величина  $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$  – снижаться от –330 до –318 кал/моль, т.е. от –1.38 до –1.33 кДж/моль соответственно [20]. Если для частиц сорбента с химически связанными октильными группами  $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -275$  кал/моль (1.15 кДж/моль), то в случае обращенной фазы с привитыми октадецильными группами  $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -314$  кал/моль (1.31 кДж/моль [19]).

Для углеводородов инкременты метиленовых групп энергии Гиббса достигают –1.4 кДж/моль [21]. Вместе с тем, в процессах ГЖХ, которые обычно протекают при еще более высокой температуре, величина этой энергии доходит до 2.39 кДж/моль [22]. На модифицированных кремнеземах с разной концентрацией привитых фенильных групп при 403 К значение  $\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = 1.99$  кДж/моль [23]. Итак, изменение энергии Гиббса по длине цепи всегда линейно связано с размером последней, т.е. количеством повторяющихся метиленовых единиц [24].

Полагают, что с помощью любого из вариантов проведения ОФХ смесь молекул отдельного класса ацилсодержащих глицеролипидов, каждая из ацильных цепей которых обычно включает от 12 до 22 метиленовых единиц, можно разделить на отдельные фракции согласно суммарному уровню гидрофобности цепей, т.е. величинам эквивалентной липофильности таких молекул

$$L = m - 2e = \sum m_i - 2 \sum e_i = (m_1 + \dots + m_n) - 2(e_1 + \dots + e_n), \quad (2)$$

где  $m$  и  $e$  – соответственно числа атомов углерода и олефиновых связей во всех  $n$  ацильных остатках [1].

При фракционировании триацилглицеринов ( $\text{acyl}_3\text{Gro}$ ) растительных масел посредством ОФ ВЭЖХ было показано, что эквивалентное углеродное число молекул или

$$L = m - (3n_{\text{Lnn}} + 2n_{\text{Lin}} + n_{\text{Ole}}), \quad (3)$$

где  $n_{\text{Lnn}}$ ,  $n_{\text{Lin}}$  и  $n_{\text{Ole}}$  – число остатков линоленовой (Lnn), линолевой (Lin) и олеиновой (Ole) кислот в этих молекулах соответственно [25]. Одновременно при разделении с помощью ОФ ВЭЖХ препаратов  $\text{acyl}_3\text{Gro}$  животного происхождения было установлено, что их удерживание на колонке и величина  $L$  отдельных молекул зависят не только от  $m$  и  $e$ , но и от общего количества ненасыщенных жирных кислот ( $u$ ) в составе последних:

$$L = m - a_1' e - a_2' u, \quad (4)$$

где  $a_1'$  и  $a_2'$  – некие эмпирические коэффициенты [26]. Таким образом, отмечен сложный характер зависимости гидрофобности ацилсодержащих липидов от состава этерифицированных остатков ненасыщенных жирных кислот.

#### ПАРАМЕТРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ С ИОНАМИ СЕРЕБРА

Существует еще один вариант фракционирования олефиновых соединений на обращенной фазе – жидкостная хроматография данных соединений в виде  $\pi$ -комплексов с ионами серебра. Полагают, что разделение их молекул между собой вызывается различиями в величине полярности образующихся координационных комплексов ненасыщенных индивидуальных видов с ионами серебра и сопровождается непрерывным распределением этих комплексов между гидрофильной и гидрофобной фазами [2]. Показано, что результат разделения на обращенной фазе ненасыщенных ацилсодержащих липидов в виде их  $\pi$ -комплексов с ионами серебра в тонком слое ( $\text{Ag}^+\text{ОФ ТСХ}$ ) далеко превосходит даже его адсорбционный вариант ( $\text{Ag}^+\text{ТСХ}$ ) как по селективности фракционирования препаратов диацилглицеринов ( $\text{acyl}_2\text{Gro}$ ) природного происхождения, так и по разделяющей способности, поскольку в значительной мере объединяет в себе методы  $\text{Ag}^+\text{ТСХ}$  и обычной ОФ ТСХ [27].

При ОФ ТСХ смеси *rac*-1,2- и *rac*-1,3-региоизомеров  $\text{acyl}_2\text{Gro}$  природного происхождения в системе “метанол + триметилборат/*n*-тетрадекан” в отсутствие ионов  $\text{Ag}^+$  липофильность характеризовали величиной  $L$  (или  $L_1$  [28]). В опытах по разделению смеси *rac*-1,2- $\text{acyl}_2\text{Gro}$  посредством  $\text{Ag}^+\text{ОФ ТСХ}$  в системе “метанол + борная кислота/*n*-тетрадекан”, включавшей дополнительно нитрат се-

ребра [29], эквивалентную липофильность их молекул выражали значением

$$L_2 = L_1 - u. \quad (5)$$

Установлено, что величина подвижности зон *rac*-1,2-асул<sub>2</sub>Gro в данной системе относительно их произвольно выбранного моноокислотного стандарта ( $R_{st}$ ) связана линейной зависимостью с числом  $e$  их ацильных цепей. В свою очередь, в случае адсорбционной  $Ag^+$ ТСХ препаратов *rac*-1,2-асул<sub>2</sub>Gro функциональная зависимость между их значениями  $R_{st}$  и  $e$  была экспоненциальной [30].

Вместе с тем было также обнаружено, что уровень  $R_{st}$  определяется, главным образом, аддитивной величиной относительной полярности  $P$  молекул координационных комплексов ненасыщенных *rac*-1,2-асул<sub>2</sub>Gro с ионами серебра [31]:

$$P = \sum p_i = p_1 + p_2.$$

При этом значения полярности  $p_i$  ненасыщенных этерифицированных остатков Ole, Lin и Lnn ( $p_U$ ) в составе  $\pi$ -комплексов с ионами серебра молекул *одноокислотных ненасыщенных* индивидуальных видов *rac*-1,2-асул<sub>2</sub>Gro ( $U_2$ Gro, где  $U = Ole, Lin, Lnn$ ), были вычислены путем сравнения с подвижностью *динасыщенных* видов *rac*-1,2-асул<sub>2</sub>Gro ( $S_2$ Gro [31]), которые характеризовались нулевой полярностью ( $p_S = 0$ ) и включали остатки либо стеариновой (Ste), либо пальмитиновой (Pam) кислот:

$$p_U = \ln[(R_{st})_{S_2Gro} / (R_{st})_{U_2Gro}].$$

Значения  $p_U$ , рассчитанные для остатков Ole, Lin и Lnn, отличались от величин  $e_i$  данных остатков ( $e_i = 1, 2, 3$ ) и составляли соответственно 1.03, 2.46 и 5.45 [31]. Отмечено, что размер  $R_{st}$  ненасыщенных видов *rac*-1,2-асул<sub>2</sub>Gro диктовался не только их составом, но и конфигурацией [30].

Было очевидно, что величина  $P$ , которая подобно числу  $e$ , также обратно пропорциональна эквивалентной липофильности молекул таких комплексов, более достоверно отражала их свойства, чем уровень  $e$ . Поэтому для вычисления эквивалентной липофильности молекул ненасыщенных индивидуальных видов *rac*-1,2-асул<sub>2</sub>Gro в условиях  $Ag^+$ ОФ ТСХ ( $L_3$  [27]) числа  $e$  были заменены величинами  $P$ :

$$L_3 = m - 2P - u.$$

Был сделан вывод о том, что порядок разделения на отдельные фракции смеси ацилсодержащих ненасыщенных липидов одного и того же класса, независимо от числа цепей с олефиновыми связями в их молекулах, подчиняется величинам  $L_3$  лишь при наличии на обращенной фазе ионов серебра. Эти величины для всех липидных молекул, которые включают  $n$  ацильных остатков, тоже являются аддитивными:

$$L_3 = (L_3)_1 + \dots + (L_3)_n =$$

$$= (m_1 - 2p_1 - u_1) + \dots + (m_n - 2p_n - u_n), \quad (6)$$

$$u = \sum u_i = u_1 + \dots + u_n,$$

причем  $u_U = 1$ , а  $u_S = 0$  [32]. Так как всегда значения  $p_i > e_i$ , то для одних и тех же  $U$ -ацильных остатков величины  $(L_1)_i > (L_3)_i$ ; в случае  $U = Ole, Lin$  и  $Lnn$  уровни  $(L_3)_i$  составляют соответственно 15, 12 и 6 [27].

С одной стороны, разность уравнений (6) и (2), использованных в наших опытах для расчета параметров  $U_2$ Gro, можно представить в виде:

$$\begin{aligned} L_1 - L_3 &= (m - 2e) - (m - 2P - u) = \\ &= 2(2p_U - 2e_i + 1) = 4\pi_U, \end{aligned}$$

где  $\pi_U = p_U - e_i + 0.5$  – некий обобщающий параметр для  $U$ -ацильного остатка, который служит в качестве его новой молекулярной характеристики в составе  $\pi$ -комплекса с ионами серебра всей липидной молекулы. В случае молекул *rac*-1,2-Ole<sub>2</sub>Gro, *rac*-1,2-Lin<sub>2</sub>Gro и *rac*-1,2-Lnn<sub>2</sub>Gro безразмерные уровни  $4\pi_U$  оказались очень близки к 2, 4 и 12 соответственно [32]. Эти уровни количественно оценены путем математического анализа значений  $R_{st}$ , связанных с возможными вариациями химического потенциала молекул  $U_2$ Gro ( $\Delta\mu_U$ ) по сравнению с  $Ste_2$ Gro, после приведения размера этих вариаций ( $\Delta\mu_{Ste}$ ) к энергетическому вкладу метиленовой группы ( $\Delta\mu_{CH_2}^\circ$ ).

С другой стороны, разность уравнений (5) и (6) можно преобразовать в иную форму:

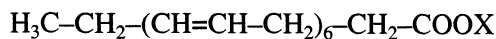
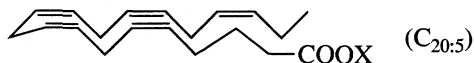
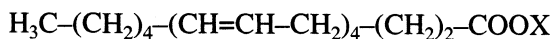
$$\begin{aligned} L_2 - L_3 &= (m - 2e - u) - (m - 2P - u) = \\ &= 2(P - e) = 4(p_U - e_i) = 4\psi_U, \end{aligned}$$

где  $\psi_U$  – безразмерная величина разности  $p_U$  и  $e_i$ , которая для  $U$ -ацильных остатков в составе *rac*-1,2-Ole<sub>2</sub>Gro, *rac*-1,2-Lin<sub>2</sub>Gro и *rac*-1,2-Lnn<sub>2</sub>Gro составляет 2, 2 и 3 соответственно [32].

#### КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ВЫСШИХ ПОЛИЕНОВЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ИОНАМИ СЕРЕБРА

При появлении в хроматографической системе катионов серебра значения  $\psi_U$  остатков других полиненасыщенных жирных кислот природного происхождения, составили *половину* от наблюдаемых вариаций фракционной длины ацильной цепи [33], т.е. от падения величин эквивалентной липофильности этерифицированного остатка. Для рядов последовательности молекул фенэтиловых и фенациловых эфиров высших полиеновых жирных кислот с монотонно возрастающей величиной насыщенности их  $U$ -ацильных цепей ( $e_i = 4, 5, 6$ ) отмечена близость к простому натуральному ряду соответствующих значений  $\psi_U$ , равных 3, 4, 5.

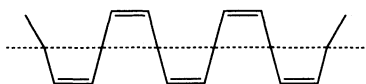
Для каждой такой молекулы суммы параметров  $\Psi_U$  и  $e_i$  реально отражают вариации величин  $p_U$  и представляют собой ряд нечетных чисел (7, 9 и 11 соответственно [34]):



$X = \text{CH}_2\text{Vn}, \text{CH}_2\text{Vz}$ .

Интересно, что общее число делокализованных  $\pi$ -электронов непредельных углеводородов, образующих на плоской однородной поверхности группу с жесткими связями, всегда равно *половине* от количества  $\pi$ -электронов всех атомов, путь от которых до оси симметрии не равен нулю и содержит не более *половины* простой связи [35]. Поведение молекул удовлетворительно согласуется с распределением в них таких электронов. Согласно расчету [35], имеет место постоянное отставание роста числа неколебательных степеней свободы жесткой молекулы (3, 5, 6, 6, ...) от числа ее атомов (1, 2, 3, 4, ...).

Детальный компьютерный анализ показывает предпочтительность той конформации сложных эфиров полиеновых жирных кислот, когда олефиновые связи подобно спаренным ароматическим структурам лежат в параллельных плоскостях по отношению к координирующему атому серебра. Замечено, что из возможных конформаций соединений с пространственно разделенными бензольными остатками наиболее предпочтительна именно та, где оба фенильных кольца максимально сближены [36]. Следует отметить также, что даже в отсутствие комплексообразующего агента любая из цепей полиеновых жирных кислот природного происхождения образует такую структуру с минимальной энергией, в которой  $\sigma$ -связи лежат попеременно в двух разных плоскостях, расположенных по отношению друг к другу под углом  $103^\circ$ , причем все  $\pi$ -связи данной цепи одинаково удалены от общей оси пересечения этих плоскостей, будучи при этом всегда строго параллельны друг другу [37]:



Отметим, что благодаря своим свойствам серебро может быть селективно связано в пористых пустотело-тканевых мембранах. Известно, что мембранные технологии с участием серебра

играют сегодня исключительно важную роль при разделении сложных смесей предельных углеводородов и олефинов, которое уже давно осуществляется в промышленном масштабе [38]. Такие мембраны эффективно применяют при промышленном получении этилового эфира докозагексаеновой кислоты высокой чистоты из сложных липофильных смесей объектов природного происхождения [39].

Имеющиеся в нашем распоряжении данные позволяют полагать, что любые изменения эквивалентной липофильности любых этерифицированных остатков высших ненасыщенных жирных кислот в присутствии ионов серебра связаны с вариациями его координационного числа  $z$ , по-видимому, характерными для рассматриваемого варианта взаимодействия его отдельного атома с олефиновыми связями каждой из указанных кислот. Это число, на наш взгляд, удивлительно отражено параметром  $\Psi_U$ . Известно, что для объемно-центрированных переходных металлов, в том числе и серебра, на поверхностную энергию Гиббса  $\Delta G_s$  влияет равновесная концентрация вакансий  $N_{v(s)}$  в поверхностном слое:

$$\Delta G_s = -R_g T \ln N_{v(s)};$$

сумма поверхностной энергии Гиббса при предельной температуре  $\Delta G_{s(1)}$  и теплоты плавления благородных металлов  $L_m$  линейно зависит от теплоты сублимации  $\Delta_{\text{sub}}H$  [40]. Для серебра величины данной суммы являются самыми низкими не только по сравнению с полученными для отдельных представителей групп железа и платины, но и для элементов подгруппы меди, при этом отмечена тесная взаимосвязь роста уровня теплот адсорбции  $\Delta_{\text{ads}}H$  данных элементов и регистрируемых вариаций  $z_{\text{ads}}$ , обычно равных восьми или менее [40]:

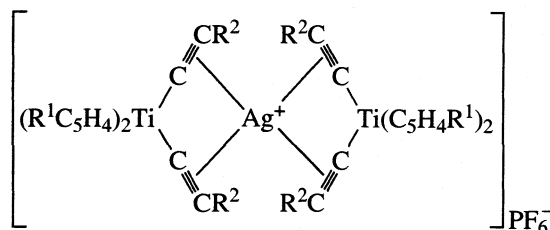
$$\Delta_{\text{ads}}H = (4 - z_{\text{ads}})\Delta_{\text{sub}}H^0/4r.$$

Для поверхностей сингулярных граней, характеризующихся различной плотностью упаковки отдельных атомов автором установлено, что величина  $z$  может варьировать от трех до пяти. Для любого атома подгруппы меди при его переходе из объемного (12 связей) через кинк-положение (6 связей) в адсорбированное состояние определяющим фактором является величина энергии этих атомов, приходящаяся на одну разорванную связь [40]. Мера энергии единичной связи с поверхностью металла для Ag ( $17.5 \pm 1.5$  кДж/моль) шестикратно энтропий образования вакансии в объеме кристалла [41].

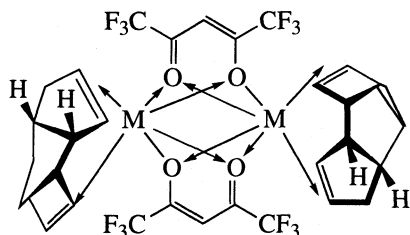
## СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

Показано, что очень хорошие хелатирующие лиганды в *бис*-алкилтитаноценах образуют биметаллические комплексы с солями как меди (I), так

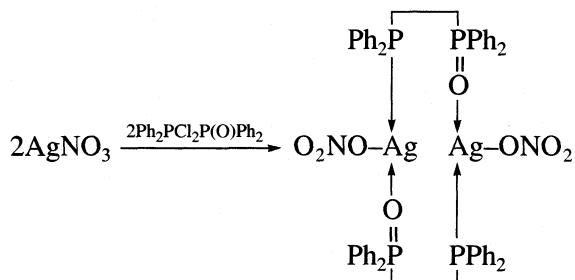
и серебра, каждый ион которого в этих комплексах может быть одновременно связан с четырьмя тройными связями ацетиленовых групп [42]:



Замечено, что  $4d^5sp^2$ -гибридизация, которая отвечает валентному состоянию серебра с координационным числом, равным двум, соответствует низкому эффективному заряду на его атоме, а структура с удвоенным координационным числом, равным четырем, имеющая место при  $5sp^3$ -гибридизации, – высокому эффективному заряду на этом атоме. Серебро (I) при взаимодействии с кислородсодержащими макроциклическими соединениями обычно проявляет свойства типичного “жесткого” катиона и образует значительно более устойчивые комплексы, чем легкие щелочные и щелочно-земельные элементы, причем в зависимости от электроотрицательности донорных атомов ионофора оно часто ведет себя не только как “жесткий”, но и как “мягкий” катион [43]. По мнению авторов, гибкость координационной сферы комплексов серебра (I) весьма типична. Наиболее характерны для них линейные структуры с координационным числом  $z = 2$ , а также тетраэдрические структуры с  $z = 4$ . Установлено, что стабильные олефиновые комплексы  $\beta$ -дикетонатов одновалентных серебра и меди представляют собой мультядерные кластеры, в которых каждый из двух его ионов серебра может одновременно координировать сразу пару олефиновых связей [44]:



Недавно получены комплексы оксида тетрафенилметиленидифосфина с нитратом серебра [45]:



Для изолированных атомов серебра характерна склонность к самопроизвольному образованию ассоциативных скоплений разнообразных размеров. Показано, что при действии на нитрат серебра избытком боргидрида натрия образуется устойчивый желтый золь серебра с концентрацией  $10^{-3}$  М; его отрицательно заряженные частицы имеют средний размер 15 нм [46]. Известно, что физико-химические свойства веществ резко меняются при вариациях размеров их частиц в диапазоне от 10 до 100 нм [47]. Автором отмечено, что при переходе к наночастицам разделение атомов на поверхностные и объемные становится необоснованным, а свойства вещества во многом определяются характеристиками межфазной границы, т.е. межатомными взаимодействиями частиц соседних фаз в приповерхностной области [47]. Установлено, что электронная структура кластеров одновалентных металлов носит оболочечный характер, а одноэлектронные уровни энергии сферических частиц отвечают модели сферически симметричной потенциальной ямы, образуя последовательность состояний  $1s$ ,  $1p$ ,  $1d$ ,  $2s$ ,  $1f$ ,  $2p$  и т.д. [48]. Энергетические состояния электронов вырождены в силу сферической симметрии, а числа, необходимые для полного заполнения оболочки соответствуют 2, 8, 18, 20, 34 и 40 [48].

При взаимодействии с  $\text{CD}_3\text{OH}$  и  $\text{CD}_3\text{OD}$  кластеров как серебра, так и других элементов подгруппы меди образуются структуры  $\text{M}_n(\text{CD}_3\text{OH})_m$  и  $\text{M}_n(\text{CD}_3\text{OD})_m$ , где  $n = 1, 10, 15$ , а  $m = 1-3$  [49]. Получено свидетельство образования оптимальных структур  $\text{Ag}^+$  со спаренными молекулами воды и метанола:  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ,  $\text{Ag}(\text{MeOH})_2^+$  [50]. В водном растворе найдены  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  и  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ . Установлено, что энтальпии гидратации  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ag}^0$  очень близки и составляют всего  $5.65 \pm 0.15$  и  $5.5 \pm 1.0$  эВ соответственно [51].

В среде из ацетонитрила и пропан-2-ола в присутствии бензофенона коллоидные частицы серебра с додецилсульфатом натрия легко образовывали триплет [52]. Если обратить внимание на ацилсодержащие ненасыщенные липиды растительного происхождения, можно предположить, что при наличии  $\text{Ln}$  имеет место одинарный триплет олефиновых связей, который способен легко координировать даже единственный ион серебра. Вместе с тем в случае докозагексаеновой кислоты, замыкающей семейство биологически наиболее ценных высоконасыщенных кислот животного происхождения, ее структура позволяет предоставить в распоряжение этих ионов двойной триплет таких связей.

Атомы серебра участвуют в процессе комплексобразования, по-видимому, преимущественно в виде полиядерного многочленного кластера. Реализуемый в случае триеновой жирной кислоты

триплет олефиновых связей позволяет этим атомам практически исключить возможность взаимодействия с карбонильной группой ацилсодержащих липидов, которое в большей или меньшей мере постоянно имеет место в случае весьма распространенных в природе моно- и диеновых видов жирных кислот. Такое взаимодействие резко снижает результирующую гидрофобность образуемого комплекса, и, несмотря на большой размер ацильных цепей, несомненно, придает ему значительно большую способность проникать во всевозможные клеточные структуры, находящиеся в его непосредственном гидрофильном окружении.

Предпочтительность триплетов олефиновых связей в рассмотренном выше комплексе связана, очевидно, с тем, что их наличие позволяет кластеру серебра значительно более жестко фиксировать образуемую структуру. Следует принять во внимание тот факт, что фосфатидилсерин мозга, помимо их моноеновых видов, представлены в природе, главным образом молекулами, которые включают, наряду с насыщенными ацильными остатками еще и докозагексаеноат [53, 54]. Сама вероятность существования подобных структур служит дополнительной информацией о механизме протекания многих физико-химических процессов в гидрофобном матриксе мембран центральной нервной системы.

Исследования новых бактерицидных препаратов на основе яблочной и борной кислот, а также нитрата серебра, взятых в соотношении 2 : 1 : 1, недавно привели к синтезу моногидрата дималатобората серебра и к установлению кристаллохимических особенностей структуры  $\text{Ag}[(L\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2\text{B}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [55]. На основании результатов рентгеноструктурного анализа показано, что ионы серебра координированы атомами кислорода из трех неидентичных комплексных ионов, а координационное число равно пяти (2 + 2 + 1). Координационный многогранник вокруг серебра, по мнению авторов, может быть описан либо как искаженная тригональная бипирамида, либо как искаженная тетрагональная пирамида, комплексный анион в которой построен из двух молекул L-яблочной кислоты, бидентатно координированных к центральному борокислородному тетраэдру. Наконец, с помощью  $\text{AgBF}_4 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  был проведен синтез трехпалубных комплексов с центральным B-циклогексилзамещенным борольным лигандом [56].

Отметим, что комбинации трех компонентов для природы, по-видимому, вполне типичны, ибо всегда прочно связаны ядерными силами в единое целое три отдельных кварка в нуклонах стабильных изотопов всех химических элементов, а не только атомов серебра. Добавление нитрата серебра в борсодержащую хроматографическую систему в наших опытах, несомненно, приводило

к снижению липофильности липидных молекул и к увеличению диапазона полярности. Это вызывало рост селективности разделения липидных фракций, характеризующихся определенной общностью мономолекулярных компонентов.

Наличие кластеров серебра, а также некоторых других переходных металлов со слабосвязанными электронами внешних атомных оболочек, вероятно, весьма способствует образованию в структуре биологических мембран неких относительно устойчивых "доменов" с аномально высокой электрической и ионной проводимостью, которые чередуются с высокогидрофобными изолирующими нанослоями. Таким образом, имеет место аналогия с объемными ячейками памяти миниатюризированных элементов с электронной проводимостью различного типа, столь характерных для современных компьютерных схем – основы быстродействующих ЭВМ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верещагин А.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1981. № 1. С. 54.
2. *Верещагин А.Г., Скворцова С.В.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 3. С. 699.
3. *Marquardt T.C., Wilson R.F.* // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1998. V. 75. № 12. P. 1889.
4. *Cimpan G., Hadaruga M., Miclaus V.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 869. № 1 + 2. P. 49.
5. *Верещагин А.Г.* Биохимия триглицеридов. М.: Наука, 1972. 308 с.
6. *Ord W.O., Bamford P.C.* // Chem. Ind. 1967. № 6. P. 277.
7. *Correa R.G., Ferras V., Medvedovici A. et al.* // J. Chromatogr. A. 1999. V. 848. P. 83.
8. *Stewart H.N.M., Perry S.G.* // Ibid. 1968. V. 37. P. 97.
9. *Sander L.C., Pursch M., Wise S.A.* // Anal. Chem. 1999. V. 71. № 21. P. 4821.
10. *Ban K., Jinno K.* // Anal. Sci. 2001. V. 17. № 1. P. 113.
11. *Miyabe K., Guiochon G.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 50. P. 11086.
12. *Miyabe K., Guiochon G.* // Anal. Chem. 2000. V. 72. № 7. P. 1475.
13. *Onjia A., Vasiljević T., Čokeša Đ., Laušević M.* // Hemijska industrija. 2002. V. 56. № 2. P. 76.
14. *Felinger A.* // Adv. Chromatogr. 1998. V. 39. P. 201.
15. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 350.
16. *Eppert G.J., Schinke I.* // GIT Labor-Fachz. 2002. V. 46. № 1. S. 72.
17. *Kele M., Guiochon G.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 869. № 1 + 2. P. 181.
18. *Hasoya K., Teramachi M., Tanaka N. et al.* // Anal. Chem. 2001. V. 73. № 24. P. 5852.
19. *Zhao J., Carr P.W.* // Ibid. 1999. V. 71. № 22. P. 5217.
20. *Yan B., Zhao J., Brown J.S. et al.* // Ibid. 2000. V. 72. № 6. P. 1253.



21. Миргород Ю.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 417.
22. Martin M.G., Siepmann J.I., Schure M.R. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 11191.
23. Рощина Т.М., Шония Н.К., Гуревич К.Б., Кутаев Л.Е. // Журн. физ. хим. 2001. Т. 75. № 3. С. 521.
24. Вайнштейн Э.Ф. // Росс. хим. журн. 2001. Т. 45. № 1. С. 79.
25. Funada Y., Hirata Y. // J. Chromatogr. 1998. V. 800. № 2. P. 317.
26. Perona J.S., Barron L.J.R., Ruiz-Gutierrez V. // J. Chromatogr. B. 1998. V. 706. № 2. P. 173.
27. Pchelkin V.P., Vereshchagin A.G. // J. Chromatogr. 1992. V. 603. P. 213.
28. Pchelkin V.P., Vereshchagin A.G. // Ibid. 1981. V. 209. P. 49.
29. Пчелкин В.П., Верещагин А.Г. // Прикл. биохимия и микробиология. 1988. Т. 24. № 6. С. 809.
30. Vereshchagin A.G., Pchelkin V.P. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 967. P. 269.
31. Pchelkin V.P., Vereshchagin A.G. // J. Chromatogr. 1991. V. 538. № 2. P. 373.
32. Пчелкин В.П. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 716.
33. Nikolova-Damyanova B., Christie W.W., Herslöf B.G. // J. Chromatogr. A. 1993. V. 653. P. 15.
34. Евстигнеева Р.П., Пчелкин В.П. // Докл. АН. 2001. Т. 381. № 6. С. 786.
35. Долгоносков А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 391.
36. Голованова И.Б., Цыганкова И.Г. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 4. С. 538.
37. Niang C. // Lipids. 2001. V. 36. № 10. P. 1077.
38. Бессарабов Д.Г. Мембраны. Сер. "Критические технологии". 2000. М.: РАН, МПНТ РФ, ВИНТИ. № 7. С. 50.
39. Shibasaki A., Irimoto Y., Kim M. et al. // Lipids. 1999. № 7. P. 771.
40. Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 689.
41. Андреев Ю.Я. // Там же. 2002. Т. 76. № 1. С. 98.
42. Книжников В.А., Майер Н.А. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 341.
43. Петрухин О.М., Дунаева А.А., Вильке С. и др. // Журн. анал. химии. 2002. Т. 57. № 3. С. 288.
44. Chow T.J., Liu S.-S., Chi K.-M., Lin K.-J. // J. Chin. Chem. Soc. 2001. V. 48. № 6а. P. 1003.
45. Матросов Е.И., Старикова З.А., Лобанов Д.И., Матрюкова Т.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 8. С. 1398.
46. Карпов С.В., Слабко В.В., Чиганова Г.А. // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. № 4. С. 474.
47. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
48. Ролдугин В.И. // Там же. 2000. Т. 69. № 10. С. 899.
49. Koretsky G.M., Knickelbein M.B., Rousseau R., Marx D. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 50. P. 11197.
50. Widmer-Cooper A.N., Lindoy L.F., Reimers J.R. // Ibid. 2001. V. 105. № 26. P. 6567.
51. Dubois V., Archirel P., Boutin A. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 38. P. 9363.
52. Kometani N., Doi H., Asami K., Yonezawa Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 20. P. 5142.
53. Salem N., Jr., Abood L.G., Hoss W. // Anal. Biochem. 1976. V. 76. № 2. P. 407.
54. Salem N., Jr., Abood L.G. // Chem. Phys. Lipids. 1980. V. 27. № 4. P. 289.
55. Звиедре И.И., Бельский В.К. // Latv. Khim. Žurn. 2001. № 2. С. 175.
56. Кузинов А.Р., Логинов Д.А., Муратов Д.В., Петровский П.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 7. С. 1267.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ АРГОНА, АДСОРБИРОВАННОГО ЦЕОЛИТОМ NaA В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2003 г. Г. И. Березин, А. А. Прибылов, К. О. Мурдмаа

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 31.10.2002 г.

Приведено косвенное подтверждение существования конденсированного состояния аргона, адсорбированного цеолитом NaA в сверхкритической области (334 и 373 К, 0.5–160 МПа). Результаты получены при использовании новой термодинамической диаграммы состояния вещества:  $\Delta S/R, \ln V_g/V_a$  ( $\Delta S$  – дифференциальная энтропия перехода вещества из газовой фазы в полости цеолита,  $V_g$  и  $V_a$  – его мольные объемы в соответствующих фазах).

Ранее предполагалось, что адсорбат в далекой сверхкритической области находится в состоянии плотного газа, как вне цеолита, так и внутри него. Однако, такое предположение плохо согласовывалось с высокими теплотами фазовых переходов (теплотами адсорбции), близкими или превышающими теплоту конденсации аргона, например, в точке кипения. Существенно отличаются и другие физические свойства адсорбата: изотермическая сжимаемость, коэффициент термического расширения.

Цель настоящей работы – попытка определения агрегатного состояния аргона, адсорбированного цеолитом NaA при температурах, существенно превышающих его критическую температуру (150.8 К). Выбраны температуры 334 и 373 К и интервал давления от 0.5 до 160 МПа. Они наиболее удобны для проведения эксперимента с достаточной точностью.

Для исследования агрегатного состояния использован метод термодинамических диаграмм, показавший достаточно высокую эффективность в решении подобных задач [1, 2].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи необходимо экспериментальное определение ряда величин: мольного объема адсорбата ( $V_a$ ), теплоты адсорбции ( $Q$ ), термического коэффициента объемного расширения ( $\alpha$ ) и коэффициента изотермического сжатия ( $\beta$ ).

Изотермы адсорбции измерены на установке, подробно описанной в [3]. Она состоит из соединенных последовательно аналитических коромысловых весов, одно плечо которых соединено с чувствительными пружинными весами, содержащими толстостенную металлическую ампулу с

адсорбентом, которая подвешивается непосредственно на коромысловые весы. Чувствительность такой установки составляет  $5 \times 10^{-4}$  г. Давление измеряли манометром бурдона и весовым манометром [4]. Точность определения давления во всем измеряемом диапазоне давлений была не хуже 1%.

Для измерения избыточной изотермы адсорбции производили калибровку объема ампулы с откаченным адсорбентом по аргону ( $V_d = V_{cb} + W$ ). Достигались такие высокие давления газовой фазы, при которых плотность адсорбата сравнивалась с плотностью равновесной газовой фазы, т.е. выполнялось такое же условие как и при калибровке объема ампулы с адсорбентом по гелию. Для получения объема пор адсорбента ( $W$ ), помимо указанной выше калибровки, проводили также калибровку объема ампулы с образцом по жидкому  $CCl_4$ , ( $V_{cb}$ ), молекулы которого не проникают в полости цеолита из-за молекулярно-ситового эффекта. Зная массу  $CCl_4$ , поступившую в ампулу, а также его плотность при данной температуре, находим объем адсорбента вместе с объемом пор и, вычитая из него значение  $V_d$  из первой калибровки, получаем объем пор ( $W$ ), необходимый для дальнейших вычислений. Для адсорбции Ar на цеолите NaA величина  $W = 0.185 \pm 0.005$  см<sup>3</sup>/г.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Величина адсорбции полного содержания рассчитывалась по выражению [4]

$$a = (m - \rho_g V_{cb})/m_{\text{адс}}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса вещества, находящегося в ампуле с образцом,  $\rho_g$  – плотность равновесной газовой фазы,  $V_{cb}$  – свободный объем,  $m_{\text{адс}}$  – масса отка-

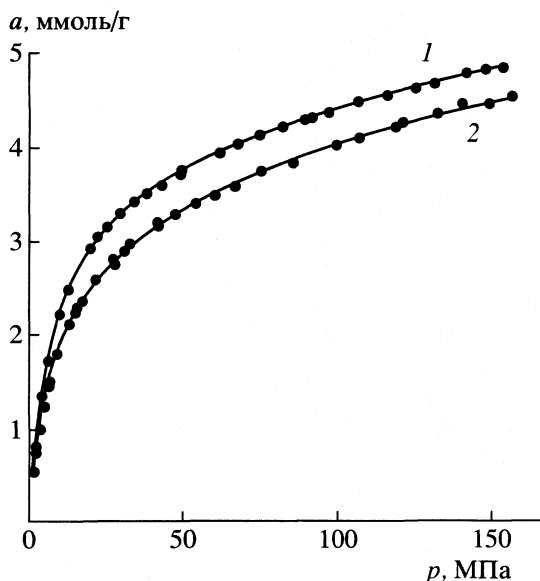


Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции аргона цеолитом NaA при 334 (1) и 373 К (2). Точки – эксперимент, сплошные линии – аппроксимирующие кривые, вычисленные по (2).

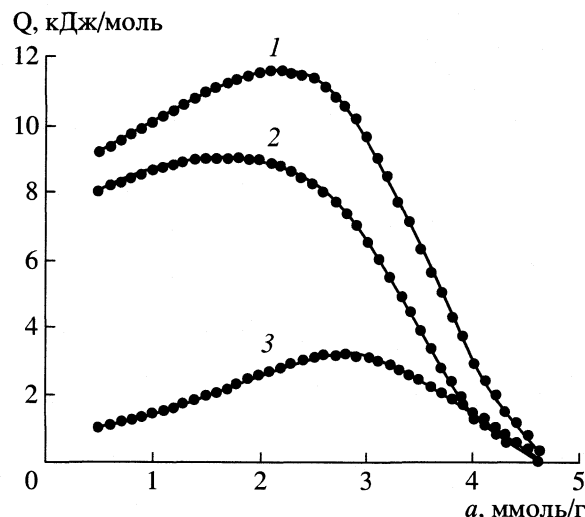


Рис. 2. Кривые теплот адсорбции аргона, адсорбированного цеолитом NaA: 1 – изохорная теплота, 2 – изостерическая теплота, 3 – дополнительный вклад в теплоту, связанный с постоянством объема полостей цеолита при нагревании.

ченного адсорбента. Мольный объем адсорбата принят равным  $V_a = W/a$ .

Плотность  $\rho_g$  и мольный объем  $V_g$  равновесно-го газа определяли по данным [5].

Рассчитанные экспериментальные изотермы адсорбции полного содержания показаны на рис. 1. Они хорошо аппроксимируются уравнением Бакаева [6]

$$a = k_0(k_1 p + k_2 p^2 + k_3 p^3 + ** + k_n p^n) / (1 + k_1 p^1 + k_2 p^2 + k_3 p^3 + * + k_n p^n). \quad (2)$$

Для хорошей корреляции уравнения (2) с экспериментальными данными достаточно использовать четыре константы  $k$ . Эти кривые регрессии (рис. 1, сплошные кривые 1 и 2) использовались для расчета свойств адсорбата по следующей методике: при одинаковых для обеих изотерм фиксированных величинах адсорбции определялись соответствующие им равновесные давления  $p_1$  и  $p_2$ . Учитывая, что  $V_a = W/a$ , рассчитывались зависимости  $(\partial \ln V_a / \partial p)_{T_{cp}} = -\beta$  и  $a = \partial \ln(V_{a1}/V_{a2})_p / \partial T \cong \Delta \ln(V_{a1}/V_{a2}) / \Delta T$ . При равных величинах адсорбции по уравнению Клаузиуса–Клапейрона вычислена зависимость изостерической теплоты адсорбции

$$Q_{st} = T_{cp}(V_{gcp} - V_a) \Delta p / \Delta T. \quad (3)$$

Ранее было показано, что в цеолитах создаются условия, близкие к изохорным [7]. Поэтому целесообразно перейти к изохорной теплоте адсорбции

$Q_V$ , которая связана с изостерической теплотой выражением

$$Q_V = Q_{st} + p_{in} V_a, \quad (4)$$

где  $p_{in}$  – внутреннее давление адсорбата в полостях цеолита

$$p_{in} = T\alpha/\beta. \quad (5)$$

Точность расчета каждой величины  $V_a$ ,  $Q_{st}$ ,  $Q_V$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  мы оцениваем не выше 7–5%. На рис. 2 показана зависимость теплоты адсорбции аргона на цеолите NaA от величины адсорбции (полного содержания): изохорная теплота (кривая 1), изостерическая теплота (кривая 2) и определенная изохорными условиями (кривая 3). Из рис. 2 видно, что поправка на изохорность условий составляет существенную часть и ею пренебрегать нельзя.

## МЕТОД ДИАГРАММ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Диаграммы состояния относятся к геометрической термодинамике, оперирующей геометрическими образами для описания физико-химических процессов и отображения определенных физических законов [8].

В адсорбционной практике они употреблялись сравнительно редко, в основном для анализа двухмерного состояния вещества и определения изостерических теплот адсорбции. Однако, более широкое использование показало их высокую эффективность, особенно при решении проблем состояния адсорбированного вещества. Рассмотрим сравни-

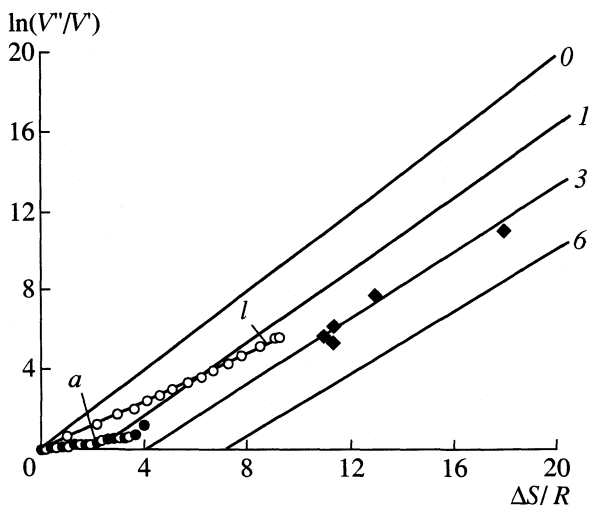


Рис. 3. Энтропийная диаграмма. Сплошные линии 1, 3, 6 – построены по (11), l – равновесие жидкость – пар для аргона ( $V'' = V_k, V' = V_l$ ); a – аргон, адсорбированный цеолитом NaA. Точки на линии 3 рассчитаны из теплот возгонки при температуре плавления для Ag, Kr, Xe, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> (снизу вверх соответственно).

тельно новую диаграмму состояния [1, 2], определяемую координатами: энтропией фазового перехода и логарифмом отношения мольных объемов сосуществующих в равновесии фаз. Количественная ее часть во многом еще нуждается в существенной разработке, но “образная” часть позволяет достаточно уверенно судить об агрегатном состоянии вещества.

Равновесие газовой и конденсированной (жидкой или твердой) фаз описывается строгим термодинамическим соотношением

$$V_g dp - V_k dp = S_g dT - S_k dp, \tag{6}$$

здесь, как и выше, нижние индексы указывают принадлежность термодинамической величины к определенной фазе. В настоящей работе рассматривается зависимость

$$\ln V_g/V_k = f(\Delta H/RT), \tag{7}$$

где  $\Delta H = (S_g - S_k)T$  – энтальпия фазового перехода.

Как показано в [1, 2], зависимость (7) обладает унитарными свойствами при описании равновесия фаз разных термодинамически подобных групп индивидуальных веществ в одинаковом агрегатном состоянии. На рис. 3 показан фрагмент этой зависимости вблизи начала координат. Вся диаграмма делится приблизительно по диагонали пополам пунктирной линией “0”, определяющей идеальное газовое состояние для обеих систем, находящихся в равновесии. Выше этой линии не существует равновесного состояния фаз. Нижняя половина имеет сетку линий равновесия, отвечающая разным состояниям молекул – числу измененных поступательных на колебательные степе-

ни свободы движения одноатомной молекулы на границе раздела фаз, причем  $n = 1$  – “двумерное”,  $n = 3$  – кристаллическое состояния, а  $n = 6$  – отвечает кристаллическому состоянию трехатомных молекул (подробнее рассмотрено в [1, 2]).

Попытаемся определить физическую сущность этой диаграммы на простейшем примере равновесия идеального кристалла с идеальным газом. Введем допущение, что молекулы в этой системе не имеют собственного объема – “точки”. В кристалле они совершают колебания около центров равновесия, а в газе – поступательные движения. Далее примем, что мольный объем кристалла  $V_k$  не изменяется с изменением температуры и давления, т.е.  $dV_k/dT = 0, dV_k/dp = 0$ . Состояние пара, находящегося в равновесии с кристаллом, подчиняется закону идеального газа  $pV_g = RT$ . С повышением температуры объем пара увеличивается, а с увеличением давления – уменьшается.

Примем, что существуют гипотетическая температура  $T_0$  и давление  $p_0$ , при которых объем пара равен объему кристалла (по условию). При этих условиях переход вещества из кристалла в пар связан только с изменением состояния молекул, т.е. энтропия фазового перехода (сублимация) обусловлена только движением молекул

$$\Delta S_0 = f(n), \tag{8}$$

где  $n$  – число измененных степеней свободы движения молекул.

При другой температуре ( $T < T_0; p < p_0; V > V_0$ ) энтропия сублимации содержит дополнительный член, связанный с работой расширения при изотермическом переходе

$$\begin{aligned} \Delta S_0 &= f(n) + (1/T) \int_{V_k}^{V_g} P_g dV_g = \\ &= f(n) + R \ln V_g/V_k \end{aligned} \tag{9}$$

или

$$\ln V_g/V_k = \Delta S_0/R - B(n) = \Delta H/RT - B(n), \tag{10}$$

где  $\Delta H$  – энтальпия перехода (теплота сублимации),  $B$  – константа, определяемая только числом “ $n$ ”.

Исходя из этих условий в [1, 2] для системы идеальный кристалл – идеальный пар получено следующее выражение энтропии перехода:

$$\begin{aligned} \ln V_g/V_k &= \Delta H/RT - (n/2) \ln(\Delta H/RT - 1 + n/2) + \\ &+ (n/2) \ln((\chi + 1)/2) - \chi n/2 - 1. \end{aligned} \tag{11}$$

Уравнение (11) приближенное. Отличие от реальных систем учитывается множителем  $\chi$ , который подбирается по реальной системе с известным значением  $n$ . Его величина колеблется около единицы.

Перейдем к обсуждению агрегатного состояния аргона, адсорбированного цеолитом NaA (линия  $a$  на рис. 3). Для этой линии  $V'' = V_{\text{гср}}$ ,  $V' = V_a$ , а  $\Delta S/R = Q_v/RT$ . Она лежит в области диаграммы, которая не имеет четкого определения агрегатного состояния вещества. Это значительно усложняет попытки дать точное определение состояния, но качественно позволяет сделать определенные выводы.

Кривая адсорбированного аргона лежит в области, которая мало исследована. "Сверху" ее ограничивает линия  $l$ , соответствующая аргону на линии равновесия жидкость–пар ( $V'' = V_v$ ,  $V' = V_l$ ), построенная по табличным данным аргона [5], справа – линия единичных колебаний ( $n = 1$ ), построенная по приближенному уравнению (11). Надо отметить, что адсорбционная линия начинается недалеко от этой линии. Можно предположить, что в начале адсорбции первые порции молекул аргона локализируются каркасом цеолита – они могут совершать колебательные движения только по нормали к стенке полости цеолита и свободно передвигаться по ее поверхности – такое состояние в адсорбции носит название "двумерное". По мере увеличения адсорбции, в полости цеолита становится все больше молекул, подобных молекулам в нормальном жидком аргоне в близкой докритической области температур. В конечном итоге эти два типа состояния молекул – адсорбата и жидкости, создают состояние, близкое к жидкости, и при насыщении полностью

переходят в него – кривые адсорбированного аргона и нормальной жидкости сливаются в начале координат.

Таким образом, можно сказать, что адсорбированное вещество меняет свое агрегатное состояние с изменением величины адсорбции. При насыщении состояние адсорбата близко к состоянию жидкости в близкой докритической области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-3221а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Г.И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1862.
2. Березин Г.И. // Там же. 1990. Т. 64. № 7. С. 1868.
3. Прибылов А.А., Калашиников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1996. № 6. С. 1233.
4. Прибылов А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 574.
5. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона / Под ред. В.А. Рабиновича. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
6. Бакаев В.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 369.
7. Березин Г.И., Якубов Т.С. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 5. С. 1316.
8. Млодзеевский А.Б. Геометрическая термодинамика. М.: Изд-во МГУ, 1956. 89 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.13:541.183

СОРБЦИОННО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
ТЕТРАХЛОРОАУРАТ-ИОНОВ С АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

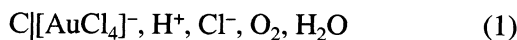
© 2003 г. Ю. А. Тарасенко, В. Ф. Лапко, С. А. Копыл, В. С. Куць, И. П. Герасимюк

Национальная академия наук Украины,  
Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев  
Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

Исследовано сорбционно-восстановительное взаимодействие ионов  $[AuCl_4]^-$  с синтетическими активными углями типа СКН в солянокислых растворах. Показано, что на всех типах углей (активированных и окисленных) сорбция сопровождается восстановлением ионов золота до металлического состояния, причем этот процесс имеет необратимый характер. Отмечено, что полученные адсорбционные данные согласуются с квантово-химическими расчетами электронодонорных характеристик ( $E_{ВЗМО}$ ) углеродных кластеров, моделирующих реальные активные угли, и ИК-спектроскопическими исследованиями химии поверхности углей. С помощью экспериментов в гальванической ячейке с разделенными электродными пространствами показано, что на активированных (основных) углях восстановление ионов  $[AuCl_4]^-$  происходит по электрохимическому механизму, на окисленных (кислотных) углях протекает преимущественно химическое восстановление ионов до металла.

Активные угли (АУ) широко применяются для извлечения золота из производственных растворов в гидрометаллургических процессах [1, 2]. Как эффективные и селективные сорбенты, АУ поглощают золото как из хлоридных, так и цианидных растворов.

Сорбционные процессы с участием золота (III) на активированных АУ из хлоридных растворов в системе



исследованы достаточно подробно [3–7]. Показано, что сорбция ионов  $[AuCl_4]^-$  на углеродных сорбентах [6, 7] сопровождается самопроизвольным их восстановлением за счет электронодонорных свойств АУ, причем этот процесс имеет электрохимическую природу.

Самопроизвольное электрохимическое восстановление ионов золота активными углями в системе (1) возможно благодаря тому, что электродный потенциал поверхности АУ, который они приобретают в процессе восстановления молекулярного кислорода и формирования при этом кислородного электрода [6, 8] всегда имеет значения более отрицательные, чем равновесный потенциал пары  $[AuCl_4]^-/Au^0$

$$\Delta E = E([AuCl_4]^-/Au^0) - E(АУ) > 0. \quad (2)$$

На рис. 1 приведена схема интервалов рабочих потенциалов АУ и равновесного потенциала  $[AuCl_4]^-/Au^0$  в солянокислых растворах при pH 1–3. Как показано в [6], исходные и стационарные потенциалы АУ зависят от pH и понижаются при уменьшении кислотности среды. Исследования электродных потенциалов окисленных АУ пока-

зали [9], что для них также выполняется термодинамический критерий (2) восстановления ионов  $[AuCl_4]^-$  до металла, однако, если для активированных углей электрохимический механизм восстановления указанных ионов не вызывает сомнений [6], то на окисленных АУ природа этого процесса, очевидно, иная.

Окисленные АУ обладают богатой и разнообразной химией поверхности, включающей наличие химически связанных с углеродной матрицей кислородсодержащих функциональных групп (фе-

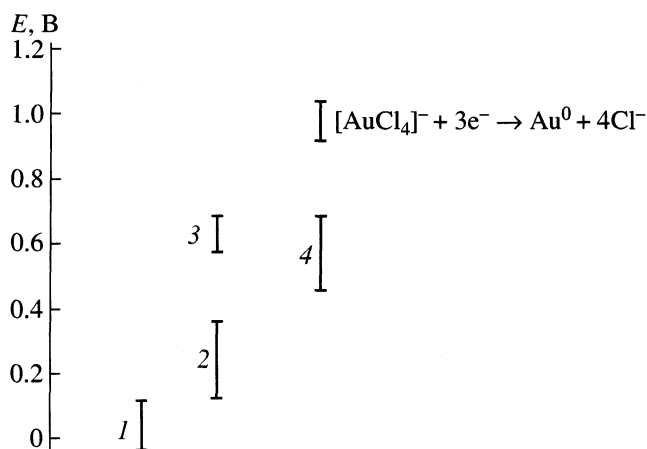
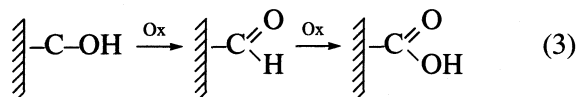


Рис. 1. Схемы интервалов рабочих электродных потенциалов в системах, содержащих АУ и  $HAuCl_4$ , где 1, 2 – исходные, 3, 4 – стационарные потенциалы активированного и окисленных АУ СКН соответственно при pH 1–3.

нольных, альдегидных, кетонных, карбоксильных, хинонных, лактонных и др.) [10]. Некоторые из указанных групп могут окисляться, например, по схеме



и при этом выполнять роль восстановителей ионов электроположительных металлов в растворах. Следует отметить, что восстановительная сорбция (ВС)  $[\text{AuCl}_4]^-$  на окисленных АУ в отличие от активированных практически не изучена.

Сорбция ионов золота (III) на окисленных АУ представляет интерес как с точки зрения извлечения золота из технологических растворов, так и для получения нанесенных на АУ каталитически активных фаз с участием мелкодисперсного золота. В последнее время появились работы по методам получения и использования катализаторов на основе бинарных фаз Au-Pd, Au-Pt и индивидуального Au, для которых окисленные угли являются весьма удобными матрицами [11, 12]. Цель работы – исследование сорбционно-восстановительного взаимодействия ионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  с окисленными углями в солянокислых растворах в зависимости от степени окисленности АУ, состава и количества поверхностных функциональных групп. Кроме того, представляет интерес установить вклады электрохимического и химического механизмов при восстановлении ионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  на окисленных АУ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали синтетический АУ сферической грануляции типа СКН, получаемый карбонизацией винилпиридиновой смолы с последующим активированием водяным паром [13] и прокаливанием в атмосфере аргона при  $900^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Образцы окисленных углей СКН готовили двумя способами. Слабоокисленные угли, которые из растворов электролитов поглощают кислоту и согласно [14] трактуются как “основные”, получали окислением активированного угля кислородом воздуха либо разбавленной азотной кислотой при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Сильноокисленные угли, которые из растворов электролитов поглощают щелочь и согласно [14] являются “кислотными”, получали окислением активированного СКН кипячением в концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Для оценки степени окисленности углей использовали статическую обменную емкость (СОЕ, мг-экв/г) их по щелочи, характеризующую количество протоногенных функциональных групп [10]. Величины СОЕ выбранных для исследования углей представлены в таблице. Принято считать, что значения СОЕ углей пропорциональны общему количе-

Протоногенные кислородсодержащие группы на поверхности окисленных углей

$\tau$ , мин	СОЕ <sub>общ</sub> , мг-экв/г	I	II	III
3	0.31	0.0	0.0	0.31
5	0.41	0.0	0.0	0.41
10	0.54	0.0	0.0	0.54
15	0.69	0.0	0.2	0.49
30	1.0	0.2	0.2	0.60
60	1.32	0.2	0.8	0.32
120	1.63	0.4	0.8	0.43
240	1.92	0.4	0.8	0.72
360	2.24	0.4	0.9	0.94
480	2.5	0.4	1.0	1.1

Обозначения:  $\tau$  – продолжительность окислительной обработки, СОЕ<sub>общ</sub> – по 0.1 н. NaOH, I, II и III – количество слабокислотных –COOH, сильнокислотных –COOH и фенольных групп соответственно.

ству кислородсодержащих функциональных групп [10]. Для оценки количества фенольных, сильнокислотных и слабокислотных карбоксильных групп проводили титрование углей растворами карбоната и бикарбоната натрия [10] (данные приведены в таблице).

Адсорбционные измерения проводили методом отдельных навесок в статических условиях при  $25^\circ\text{C}$ . Сорбцию золота осуществляли из солянокислых растворов ( $\text{pH} \sim 1$ )  $\text{HAuCl}_4$  с концентрацией по золоту 2 мг/мл. После установления практически неизменного распределения металла между жидкой и твердой фазами (48 ч) навески углей отделяли от растворов. Содержание металла в растворах определяли атомно-абсорбционным и вольтамперометрическими методами. По убыли концентрации металла в растворе до и после контакта с углем рассчитывали величину предельной сорбции ( $A$ , мг/г). После отмычки навесок углей дистиллированной водой, 1 н. HCl и сушки при  $200^\circ\text{C}$  по привесу образцов определяли количество восстановленного на углях золота ( $m$ , мг/г).

Для оценки особенностей влияния природы и химического состояния кислорода в углеродных материалах (матричного кислорода или периферийных кислородсодержащих групп) на их электронодонорные свойства проведены квантово-химические расчеты энергий высших заполненных молекулярных орбиталей ( $E_{\text{ВЗМО}}$ ) графитоподобных углеродных кластеров, которые моделируют реальные АУ. Расчеты выполнены полумпирическим методом самосогласованного поля AM1 [15]. В качестве модели углеродных материалов использовали кластер  $\text{C}_{96}$ , графеновая плоскость которого содержит 37 конденсированных колец

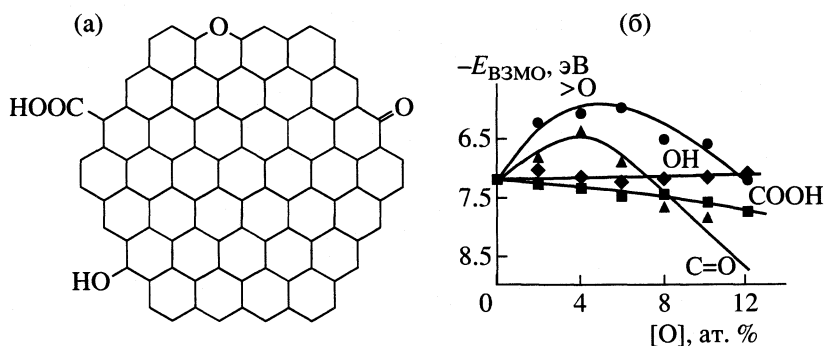


Рис. 2. Схема углеродного кластера, моделирующего АУ с различными кислородсодержащими группами (а), и влияние их количества на величины  $E_{ВЗМО}$  (б).

(рис. 2а). Именно такой размер кластера выбран применительно к геометрии модели: экспериментально доказано, что графитоподобный углеродный кластер для АУ типа СКН имеет размер 20–25 Å. Угли, содержащие гетероатомы кислорода, моделировали кластерами того же размера ( $C_{96-n}O_n$ ), где в некоторых позициях находились кислородсодержащие группировки. Содержание кислорода в таких кластерах варьировали от 1 до 12 ат. %.

Для исследования взаимосвязи химии поверхности АУ и процессов восстановления на них золота были получены ИК-спектры поглощения образцов АУ с различной степенью окисленности поверхности. Спектры записаны на спектрометре Nexus-470 фирмы “Nicolet” в области от 400 до 4000  $см^{-1}$  в режиме пропускания. Образцы для съемки спектров готовили в виде тонко измельченных порошков АУ и помещали их между стеклами из КВг (количество сканов – 32, разрешающая способность – 4  $см^{-1}$ ).

Для установления вкладов электрохимического и химического механизмов восстановления золота на АУ использовали гальваническую ячейку с разделенными пористой перегородкой электродными пространствами. В один из полуэлементов ячейки помещали навеску АУ, платиновый проволочный токосъемный электрод в виде спирали

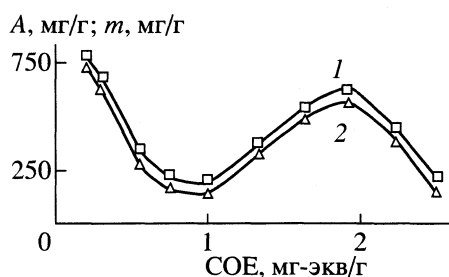


Рис. 3. Зависимости величины предельной адсорбции (1) и массы восстановленного на АУ золота (2) от COE углей по 0.1 н. NaOH.

и фоновый раствор HCl, а в другом полуэлементе находился раствор  $HAuCl_4$  в HCl (идентичный растворам, используемым в сорбционном эксперименте), и платиновый пластинчатый электрод  $Pt, C|Cl^-, H^+, O_2, H_2O||Cl^-, H^+, [AuCl_4]^-, O_2, H_2O|Pt$ . (4)

Электроды замыкали через внешнюю цепь и в ней измеряли ток и напряжение разряда.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При внесении навесок АУ в золотосодержащий хлоридный раствор поверхность гранул углей достаточно быстро покрывается восстановленным металлом. В случае активированного и слабоокисленных углей (COE = 0.31–1.0 мг-экв/г) наблюдается образование блестящей пленки гальванического типа. На поверхности сильноокисленных углей (COE = 1.32–2.50 мг-экв/г) происходит осаждение золота преимущественно в виде мелкодисперсного коричневого порошка, что характерно для процессов химического восстановления металлов.

Анализ растворов после отмывки нагруженных золотом углей (дистиллированная вода, 1 н. HCl) показал отсутствие в них золота. Расчет величины предельной адсорбции ( $A$ , мг/г) и массы восстановленного на углях золота ( $m$ , мг/г) позволил получить приведенную на рис. 3 зависимость указанных параметров от COE углей, причем значения  $A$  и  $m$  практически совпадают. Таким образом, адсорбция ионов  $[AuCl_4]^-$  сопровождается необратимым их восстановлением до металлического состояния. На полученной зависимости (рис. 3) можно выделить три участка с различными величинами COE (мг-экв/г): 1) 0.3–1.0; 2) 1.3–2.0; 3) 2.0–2.5.

Следует отметить, что углеродные материалы, в том числе АУ, обладают чрезвычайно высоким сродством к кислороду. Так, приготовленный по вышеуказанной методике активированный уголь содержит небольшое количество (2–6 ат. %) химически связанного кислорода фуранового и пиро-



нового типов ( $>O$ ), а также поверхностных карбонильных групп ( $C=O$ ) [16, 17]. Такой уголь обладает повышенными электронодонорными свойствами, что подтверждается и нашими экспериментальными данными (1 г активированного угля СКН восстанавливает из аэрированных растворов  $HAuCl_4$  до металла 750 мг золота).

Квантово-химические расчеты энергетических характеристик графитоподобных углеродных кластеров показали следующее. На рис. 2а приведено молекулярное строение изученных кластеров  $C_{96}$  (37 конденсированных колец), в матрицу которых для расчетов поочередно включались атомы кислорода одного из типов: карбонильного, фуранового и пиранового ( $>O$ ), а также фенольные ( $-OH$ ) и карбоксильные ( $-COOH$ ) периферийные группы. На рис. 2б показана зависимость величин ( $E_{ВЗМО}$ ) выбранных кластеров в зависимости от содержания в них кислорода (в ат. %) и типа групп.

Расчеты  $E_{ВЗМО}$  кластеров, которые содержат перечисленные типы групп, показывают, что в случае наличия в углеродной матрице кислорода ( $>O$ ) либо ( $C=O$ ) типов наблюдаются зависимости с четкими экстремумами. А именно, при содержании от 3 до 5 ат. % гетероатомов кислорода этих типов значения уровня  $E_{ВЗМО}$  смещаются в сторону более высоких энергий в сравнении с чисто углеродной матрицей. Это свидетельствует о большей электронодонорной способности таких кислородсодержащих углей, т.е. активированный (основной) АУ проявляет более выраженные восстановительные свойства, чем даже "бескислородная" углеродная матрица.

В углеродных матрицах, которые имеют периферийные группировки ( $-COOH$ ), наблюдается некоторое понижение величины  $E_{ВЗМО}$ , что указывает на менее выраженные восстановительные свойства таких кислотных АУ. Включение в кластер гидроксильных (фенольных) групп приводит к незначительному монотонному росту величины энергии  $E_{ВЗМО}$ , т.е. к незначительному увеличению восстановительной способности таких углеродных материалов. Величины адсорбции и массы восстановленного металла для углей, имеющих СОЕ от 0.3 до 1.0 и от 2.0 до 2.5 мг-экв/г (рис. 3), закономерно уменьшаются. Следовательно, экспериментальные результаты полностью подтверждают квантово-химические расчеты.

В полном соответствии с сорбционными данными находятся и результаты исследования ИК-спектров поглощения АУ. Приведенные на рис. 4 ИК-спектры активированного и окисленных АУ содержат интенсивные полосы поглощения ( $1230, 1600, 3420\text{ см}^{-1}$ ) (спектр 1), характеризующие колебания углеродной матрицы. В ИК-спектрах окисленных образцов АУ проявляется ряд особенностей. С повышением степени

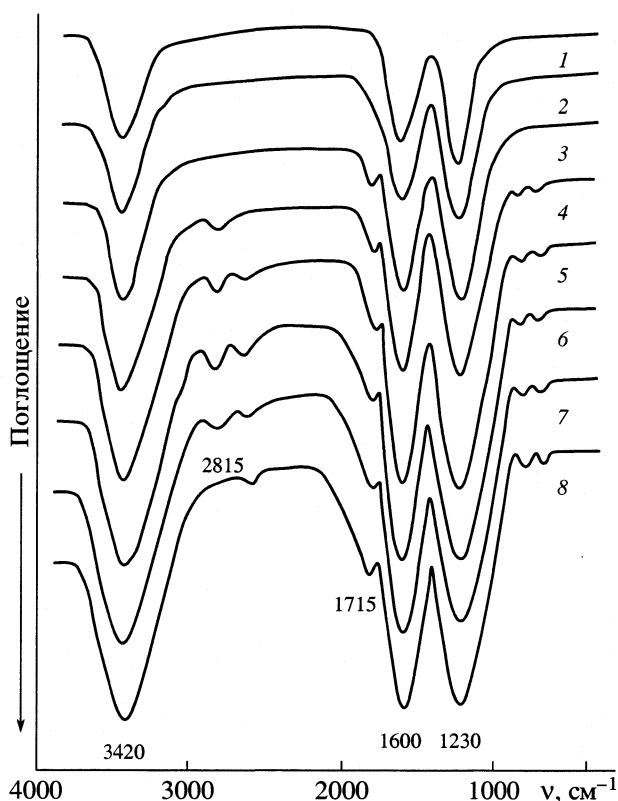


Рис. 4. ИК-спектры поглощения активированного (1) и окисленных АУ, имеющих СОЕ : 0.54 (2), 1.0 (3), 1.32 (4), 1.63 (5), 1.92 (6), 2.24 (7), 2.50 (8) мг-экв/г по 0.1 н. NaOH.

окисленности углей (СОЕ) последовательно увеличивается интенсивность полос  $1230$  и  $1600\text{ см}^{-1}$  (спектры 2–8). Это может быть связано с формированием и накоплением на поверхности фенольных, хинонных и кетонных групп, характеристические полосы валентных колебаний  $C-O$  и  $C=O$  которых ( $1280-1300, 1590-1625, 1600-1640\text{ см}^{-1}$ ) [14] перекрываются более интенсивными полосами колебаний угольной матрицы. Кроме того, в спектрах сильноокисленных углей (спектры 3–8) появляется полоса  $1715\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой последовательно возрастает с увеличением степени окисленности и достигает максимума в спектре наиболее окисленного АУ (СОЕ 2.5 мг-экв/г). Эта полоса согласно [14] является характеристической для колебаний карбоксильных и лактонных групп, связанных с углеродной матрицей. Указанные группы, очевидно, преобладают на поверхности наиболее окисленных образцов АУ.

В высокочастотной области ИК-спектров образцов, имеющих СОЕ от 1.32 до 2.0 мг-экв/г (спектры 4–7), проявляется полоса  $2815\text{ см}^{-1}$ , которая относится к валентному колебанию  $C-H$  альдегидных групп [14]. Следует отметить, что эта полоса полностью отсутствует в спектре наиболее окисленного угля (СОЕ 2.5 мг-экв/г) (спектр 8).

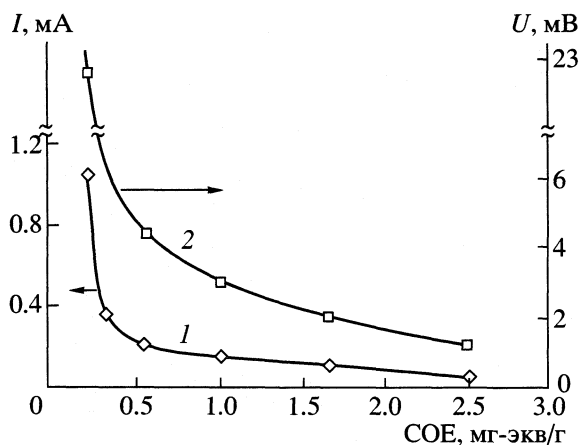


Рис. 5. Зависимости тока (1) и напряжения разряда (2) в гальванической ячейке с разделенными электродными пространствами для АУ с различными значениями СОЕ по 0.1 н. NaOH.

Полоса валентного колебания С=О альдегидной группы ( $1640\text{ см}^{-1}$ ) находится в области интенсивной полосы колебаний матрицы. Наблюдаемые в спектрах полосы поглощения и их отнесение согласуются с ИК-спектроскопическими исследованиями окисленных технических АУ на основе природного сырья [18].

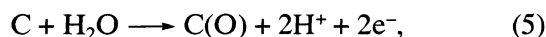
Полученные результаты позволяют объяснить сорбционно-восстановительные свойства окисленных АУ. Уменьшение адсорбции (и восстановления) ионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  для АУ в интервале СОЕ от 0.3 до 1.0 мг-экв/г (рис. 3) обусловлено закономерным снижением способности угля восстанавливать находящиеся в растворе ионы по мере окисления его поверхности. Это связано с возникновением на границе раздела уголь–раствор значительного дипольного скачка потенциала  $\text{C}^+-\text{O}^-$  [8, 19, 20], увеличивающего работу выхода электрона из угля. Присутствующие на поверхности таких углей фенольные группы (см. таблицу) согласно данным [19] не принимают участия в процессах восстановления электроположительных металлов.

Увеличение количества восстановленного золота на окисленных АУ (СОЕ от 1.3 до 2.0 мг-экв/г) (рис. 3) обусловлено взаимодействием их альдегидных и других функциональных групп, например, гидрохинонных [9] с ионами  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Это подтверждается данными [21, 22], где исследовали восстановительную способность окисленных АУ по отношению к ионам Fe (III) в растворах. Подобный эффект был обнаружен и авторами [23] при исследовании сорбции и восстановления  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  до металла на окисленных углях.

Наконец, дальнейшее окисление АУ (СОЕ от 2.0 до 2.5 мг-экв/г) приводит к увеличению содержания на их поверхности карбоксильных и лактонных групп (см. таблицу, рис. 4). Эти группы не

обладают восстановительными свойствами [19, 21]. В то же время, количество групп-восстановителей на сильноокисленных углях уменьшается, в результате этого понижается общее количество восстановленного при адсорбции золота (рис. 3).

Эксперимент в гальванической ячейке с разделенными пространствами позволил установить вклады электрохимического и химического механизмов при восстановлении ионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  на АУ. На рис. 5 приведены зависимости величин тока (I) и напряжения разряда (2) во внешней цепи ячейки (изохроны, соответствующие 1 мин. от начала процесса) от СОЕ углей, когда в качестве анода использовали активированный АУ и угли с разной степенью окисленности поверхности. В ячейке с активированным АУ происходит восстановление золота на платиновом пластинчатом электроде, играющем роль катода, т.е. процесс разряда ионов идет при пространственном разделении реагентов. Донором электронов в процессе восстановления  $[\text{AuCl}_4]^-$  является поверхность активированного угля, на которой происходит коррозия (окисление) по схеме



где  $\text{C}(\text{O})$  – поверхностные окисленные состояния углерода.

Иначе идет процесс в ячейке с окисленными углями. Ток и напряжение разряда последовательно уменьшаются по мере увеличения СОЕ углей и уже для угля, имеющего СОЕ 2.5 мг-экв/г, значения указанных параметров ~ в 20 раз меньше, чем для активированного АУ (рис. 5). Наличие тока в ячейке с применением окисленных углей обусловлено присутствием на их поверхности некоторой доли неокисленных участков [10], которых тем меньше, чем более окислен уголь. Кислотные же кислородсодержащие группировки АУ экранируют и затрудняют перенос электронов с углеродной матрицы к токосъемному электроду.

Следовательно, опыты в ячейке с разделенными электродными пространствами показывают, что восстановление тетрахлороаурат-ионов на активированном угле происходит по электрохимическому механизму, когда акты окисления и восстановления могут быть пространственно разделены, а на окисленных углях этого нет. Восстановление ионов золота на окисленных углях происходит только при прямом контакте угля с золотосодержащим раствором на тех участках поверхности углей, где есть функциональные группы – восстановители.

Таким образом, сорбция ионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  из солянокислых растворов на синтетических активных углях СКН (активированном и окисленных) сопровождается их полным восстановлением до металла, т.е. представляет собой необратимый процесс восстановительной сорбции. Количество восстановленного металла зависит от степени

окисленности углей, причем наибольшую восстановительную способность проявляют основные АУ, которые содержат гетероатомы кислорода фуранового и пиридинового типов (>O), входящие в состав углеродной матрицы.

Восстановительная способность кислотных АУ зависит от наличия на их поверхности альдегидных, гидрохинонных и других групп-восстановителей. В то же время, протоногенные (фенольные, карбоксильные), а также лактонные группы понижают восстановительную способность углей.

Восстановительная сорбция ионов  $[AuCl_4]^-$  на основных АУ проходит по электрохимическому механизму, а на кислотных углях имеет место преимущественно химическое восстановление ионов до металла.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
2. Гидрометаллургия золота // Тр. Первого всесоюзного совещания по гидрометаллургии золота / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Наука, 1980. 195 с.
3. Hughes H.C., Linde H.G. // Hydrometallurgy. 1989. V. 22. P. 57.
4. Donald G.W., Saud A., Borges M.S., Koutsky J.A. // Ibid 1987. V. 18. P. 321.
5. Siegel E.A., De Minas B.S., Soto A.M. // Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. 1984. V. 93. P. 90.
6. Тарасенко Ю.А., Резник Г.В., Багреев А.А., Лысенко А.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2333.
7. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В. // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2328.
8. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 260 с.
9. Тарасенко Ю.А., Копыл С.А., Ланко В.Ф. и др. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 11. С. 1780.
10. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981. 197 с.
11. Bond G.C., Thompson D.T. // Catal. Reviews and Sci. Eng. 1999. V. 41. P. 319.
12. Malinowski A., Juszczak W., Pielaszek J. et al. // Proc. 12<sup>th</sup> Int. Congr. "Studies in Surface Science and Catalysis". Amsterdam: Elsevier, 2000. V. 130. P. 1991.
13. Способ получения углеродного адсорбента. А. с. 820160 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 01 В 31/16.
14. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active Carbon. N.Y.: M. Dekker Inc., 1988. 482 p.
15. Dewar M.Y.S., Zoebisch E.Y., Healy E.F., Stewart J.J.R. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
16. Boehm H.P. // Carbon. 1994. V. 32. № 5. P. 759.
17. Radovic L.R., Castilla C.M., Utrilla J.R. // Chemistry and Physics of Carbon. N.Y.: M. Dekker Inc., 1999. V. 27. P. 227.
18. Serrano V.G., Almeida F.P., Duran-Valle C.J., Villegas J.P. // Carbon. 1999. V. 37. P. 1517.
19. Мацкевич Е.С., Стражеско Д.Н., Гоба В.Е. // Адсорбция и адсорбенты. 1974. Вып. 2. С. 36.
20. Кузин И.А., Масютин Н.Н. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 1. С. 214.
21. Масютин Н.Н., Кузин И.А., Блохин А.А. и др. // Адсорбция и адсорбенты. 1974. Вып. 2. С. 39.
22. Garten V.A., Weiss D.F. // Austral. J. Chem. 1955. V. 8. № 1. P. 68.
23. Czarán E., Finster J., Schnable K.H. // Z. anorg. und allg. Chem. 1978. B. 443. S. 175.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.541.183

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СМАЧИВАЕМОСТЬ ЛИОФОБНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОСЛОЕВ НА КРЕМНЕЗЕМЕ

© 2003 г. Т. М. Рощина\*, Н. К. Шония\*, Н. А. Зубарева\*, А. Ю. Фадеев\*\*

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

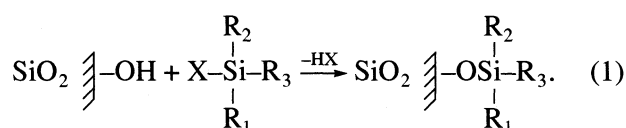
\*\*Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University South Orange, New Jersey 07079, USA

Поступила в редакцию 20.11.2002 г.

Методами адсорбции в статических условиях, газовой хроматографии (ГХ) и ИК-спектроскопии исследованы монослои алкилсиланов и олиго(диметилсилоксана), химически привитые к поверхности пористого кремнезема, а также проведено сопоставление адсорбционных данных с результатами, полученными методом смачивания, для аналогичных монослоев, закрепленных на окисленных кремниевых пластинах. Показано, что результаты адсорбционно-статических исследований хорошо согласуются с данными смачивания и свидетельствуют о том, что все полученные привитые слои обладают высокой гидрофобностью и однородностью поверхности. Сделан вывод о том, что в отличие от щеточной структуры привитых монослоев алкилсиланов, олиго(диметилсилоксан) образует на поверхности кремнезема преимущественно циклические структуры, которые достаточно надежно экранируют остаточные силанольные группы поверхности. В то же время методами ГХ и ИК-спектроскопии показано, что на поверхности этого образца остается небольшое число силанольных групп, доступных для взаимодействия с кислородсодержащими соединениями, которые не всегда могут быть обнаружены с помощью методов смачивания или адсорбции в статических условиях.

Для решения многих проблем современных технологий требуется создание материалов с лиофобными свойствами. К представителям последних относится и целая группа химически модифицированных кремнеземов (ХМК). Применение лиофобизованных кремнеземов стало эффективным способом улучшения характеристик пластичных смазок и качества лакокрасочных материалов, стабилизации эмульсий, устранения смачиваемости сыпучих гигроскопических объектов при хранении. К многотоннажному производству относится синтез гидрофобизованных аэросилов, которые используются как активные наполнители полимеров, улучшающие их физико-механические свойства [1–3]. Лиофобизация поверхности позволяет получить материалы с низким “граничным трением” или с водомаслоотталкивающими и “незагрязняющимися” свойствами [4].

Упрощенно процесс химического модифицирования кремнезема может быть представлен следующей схемой [5]:



Целенаправленно изменяя плотность прививки модификатора и его природу, можно в широких пределах влиять на степень лиофобизации поверхности, подбирая оптимальную для решения конкретной задачи. Наиболее перспективны

в этом отношении ковалентно-привитые монослои, содержащие алкильные и фторалкильные группы [5–9], а также короткие олигомерные диметилсилоксановые цепочки [10, 11].

Для оценки свойств поверхности лиофобизованных твердых материалов применяют адсорбционно-статические и калориметрические методы. Важной характеристикой поверхности твердого тела, в частности, ее гидрофобности и олеофобности служит теплота смачивания и краевого угол смачивания [1, 2, 12]. Уникальную информацию о микрогетерогенности и молекулярной топографии поверхности можно получать, изучая гистерезис смачивания поверхности различными жидкостями [6, 13]. В последнее десятилетие значительно возрос интерес к применению газохроматографических методик (так называемый метод “обращенной газовой хроматографии”) для выяснения особенностей поверхностных свойств лиофобизованных ХМК [14–16]. Настоящая работа является продолжением проводимых нами работ по синтезу хорошо охарактеризованных лиофобных монослоев на кремнеземе и исследованию их адсорбционных свойств [17–21] и смачиваемости [6–11, 13]. В данной работе методами адсорбции в статических условиях, газовой хроматографии и ИК-спектроскопии исследованы монослои алкилсиланов и олиго(диметилсилоксана), химически привитые к поверхности пористого кремнезема, а также проведено сопоставление адсорбционных данных с результатами, полученными методом

Таблица 1. Обозначения и характеристики образцов

Образец	Модификатор поверхности	$W_C$ , %	$c$ , групп/нм <sup>2</sup>	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
TMS	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiH	1.6	2.8	97
Нео-С <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	3.2	2.4	95
Нео-С <sub>6</sub> Si	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	3.2	2.1	94
HPMS	Cl[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO] <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	1.7	1.5	95
C <sub>16</sub>	<i>n</i> -C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	8.46	2.8	83

Примечание. Содержание углерода в образце ( $W_C$ ), концентрация привитых групп ( $c$ ) и удельная поверхность  $S_{уд}$  даны для образцов, полученных на пористом кремнеземе.

смачивания для аналогичных монослоев, закрепленных на окисленных кремниевых пластинах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного носителя в работе использован промышленный пористый кремнеземный адсорбент силохром С-120 с размером частиц 0.2–0.35 мкм, который был гидроксильирован при кипячении в воде в течение 25 ч (образец SiO<sub>2</sub>). В качестве модификаторов использовали диметилхлорсиланы с общей формулой XSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-R, где X = Cl. Для получения триметилсилильной поверхности (TMS) применяли триметилдосилан ISi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Методика синтеза адсорбентов была аналогична методике, приведенной в [6]. Для получения привитого олиго(диметилсилоксана) модифицирование осуществляли 1,5-дихлор-(гексаметилтрисилоксаном) ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl, как описано в [11]. Характеристики и обозначения исследованных модифицированных пористых кремнезёмов приведены в табл. 1.

Исследование смачивания проводили для монослоев, закрепленных на кремниевых пластинках (Si wafers 100, International Wafer Service). Подготовку пластин к модифицированию и модифицирование силанами проводили, как описано в [6]. Измерение контактных углов натекания и оттекания проводили при помощи гониометра Ramehart (Модель А-100). Для измерения контактных углов использовали воду, очищенную на фильтре MilliQ Plus, и свежеперегранный гексадекан. Приведенные в работе значения контактных углов являются усредненными для пяти измерений, выполненных в различных точках поверхности. В целом, исследованные образцы отличались высокой однородностью и разброс значений контактных углов не превышал 2–3 град. в пределах одного образца.

Инфракрасные спектры образцов получали на спектрофотометре UR-20 (Цейс, Германия). До исследования образцы прогревали в вакууме (1.2 мПа) в течение 8 ч при 493 К.

Газохроматографические (ГХ) исследования выполнены на хроматографе "Хром-5" (Чехия) с

пламенно-ионизационным детектором, с гелием в качестве газа-носителя и со стеклянными колонками (длина 0.6–1 м и диаметр 2–2.5 мм) в интервале температур от 370 до 450 К. До исследования образцы прогревали в течение 30 ч при 473 К в токе гелия. Пробы вещества вводили в виде разведенных в 2–30 раз паров в количестве 0.1–0.3 мл. Практически для всех адсорбатов получены симметричные хроматографические пики. На образцах для ряда тестовых органических соединений (*n*-алканов, ароматических углеводородов, кислород- и азотсодержащих соединений) определены удерживаемые объемы ( $V_a$ ), отнесенные к единице поверхности адсорбента (мл/м<sup>2</sup>), удерживаемые объемы по отношению к нонану ( $V_{отн}$ ), логарифмические индексы удерживания Ковача ( $I$ ), начальные дифференциальные теплоты адсорбции ( $q$ ) в области низких загрузок поверхности [22]. Для приближенного выделения вклада специфических взаимодействий  $\Delta G^{sp}$  в стандартную энергию Гиббса  $\Delta G^\circ$ , использован подход, предложенный в [23, 24]. Энергия специфического взаимодействия  $\Delta G^{sp}$  адсорбатов с поверхностью рассчитана следующим способом

$$\Delta G^{sp} = \Delta G^\circ - \Delta G^d,$$

где  $\Delta G^\circ$  – стандартная энергия Гиббса адсорбции вещества,  $\Delta G^d$  – вклад дисперсионного взаимодействия в общую энергию адсорбции для этого вещества, который рассчитывали в приближении, что  $\Delta G^d$  равна стандартной энергии Гиббса адсорбции  $\Delta G^\circ$  реального или гипотетического *n*-алкина с тем же значением поляризуемости, что и исследуемое соединение. В качестве стандартного состояния выбраны единичные концентрации вещества в газовой фазе и в адсорбированном состоянии в мкмоль/мл и мкмоль/м<sup>2</sup> соответственно [22].

Вклад CH<sub>2</sub>-групп в энергию Гиббса адсорбции *n*-алканов рассчитывали по уравнению [24]

$$\Delta G^\circ(\text{CH}_2) = -RT \ln[V_a(n+1)/V_a(n)],$$

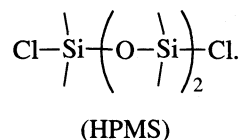
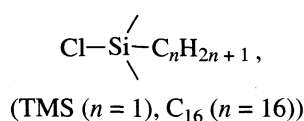
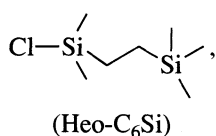
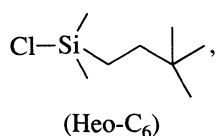
где  $V_a(n+1)$  и  $V_a(n)$  – удерживаемые объемы *n*-алканов с числом атомов углерода в молекуле ( $n+1$ ) и ( $n$ ) соответственно.

Измерение изотерм адсорбции гексана, бензола и воды проводилось весовым статическим методом с использованием вакуумной установки с пружинными весами Мак-Бэна-Бакра [22] при 298 К на образцах, подвергнутых предварительной вакуумной термообработке при 423 К в течение 20 ч до остаточного давления 1.2 мПа. При определении параметров пористой структуры образцов из полных изотерм адсорбции-десорбции бензола по уравнению Томсона-Кельвина [22] показано, что как исходный кремнезем  $\text{SiO}_2$ , так и модифицированный образец HPMS относятся к однородно-крупнопористым адсорбентам со средним диаметром пор равным 57 нм.

Величина удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) исходного кремнезема  $\text{SiO}_2$ , рассчитанная из изотерм адсорбции бензола по методу БЭТ, равна  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Пологая форма изотермы адсорбции бензола на модифицированном кремнеземе HPMS (табл. 1) и неоднозначность в выборе значения площади для молекулы бензола на поверхности ХМК не позволили получить достоверные величины удельной поверхности модифицированных образцов методом БЭТ. В связи с этим при расчете  $V_a$  для модифицированных кремнезёмов были использованы удельные поверхности, рассчитанные из предположения, что  $S_{\text{уд}}$  ХМК равна  $S_{\text{уд}}$  кремнезема, содержащегося в грамме модифицированного образца. Эти величины близки к значениям  $S_{\text{уд}}$ , полученным методом тепловой десорбции азота [22] для всех образцов, если при определении удельной поверхности модифицированных кремнезёмов в качестве эталона использовать кремнезем химически привитыми гексадецильными группами  $\text{C}_{16}$  (табл. 1).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез лиофобных поверхностей проводили по реакции (1) с использованием кремнийорганических модификаторов, структуры которых даны ниже:



Данный ряд соединения позволяет получать ковалентно-привитые слои, состоящие из линейных и разветвленных алкильных групп, а также диметилсилоксановых цепей. Как видно из табл. 1, плотность прививки Heo- $\text{C}_6$ , Heo- $\text{C}_6\text{Si}$ , TMS и  $\text{C}_{16}$  близка к максимальной плотности прививки для диметилсиланов на кремнеземе  $\sim 2.4\text{--}2.8$  групп/ $\text{нм}^2$  [1, 5], что свидетельствует об образовании плотнейших монослоев. В случае HPMS плотность прививки  $1.5$  групп/ $\text{нм}^2$ , что в пересчете на диметилсилоксановую группу составляет  $4.5$  групп/ $\text{нм}^2$  и также свидетельствует об образовании плотного покрытия поверхности. В одинаковых условиях было приготовлено две группы образцов: модифицированные пористые кремнеземы и модифицированные кремниевые пластины. Свойства поверхности полученных привитых слоев исследовали четырьмя методами: методом статической адсорбции из паровой фазы; методом газовой хроматографии тестовых соединений и методом ИК-спектроскопии (для образцов на пористом кремнеземе), а также методом смачивания (для образцов на кремниевых пластинах). Дальнейшая часть работы посвящена обсуждению и сопоставлению результатов, полученных разными методами.

**Смачивание.** В табл. 2 приведены результаты по смачиванию исследуемых привитых слоев, закрепленных на кремниевых пластинках. Наблюдаемые значения углов смачивания водой несколько различаются в зависимости от структуры модификатора, однако близки к максимальным значениям, характерным для данного типа привитых групп. Например, можно заключить, что поверхности привитых слоев Heo- $\text{C}_6$  и Heo- $\text{C}_6\text{Si}$ , как и TMS, преимущественно образованы метильными группами. Характерное значение, приводимое в литературе, для угла смачивания водой на однородной поверхности метильных групп  $\sim 110\text{--}115$  град. [25–27]. Угол смачивания HPMS также хорошо согласуется с литературными данными по смачиванию поверхности диметилсилоксановых групп ( $\sim 101\text{--}104$  град. [10, 26, 28]). Сравнительно высокие значения угла смачивания гексадеканом для TNS и HPMS также подтверждают высокое содержание метильных групп на данных поверхностях. Для Heo- $\text{C}_6\text{Si}$  и Heo- $\text{C}_6$  значения углов смачивания гексадеканом заметно меньше, чем для TMS и HPMS, что, на наш взгляд, может быть интерпретировано как проникновение молекул гексадекана в глубь привитого слоя и его взаимодействие с метиленовыми группами. В случае привитого слоя  $\text{C}_{16}$  угол смачивания водой несколько ниже значения, характерного для поверхности

**Таблица 2.** Контактные углы (град.) натекания ( $\theta_{\text{нат}}$ ) и оттекания ( $\theta_{\text{отт}}$ ) воды и гексадекана для монослоев, закрепленных на кремниевых пластинках

Образец	Модификатор поверхности	H <sub>2</sub> O		C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	
		$\theta_{\text{нат}}$	$\theta_{\text{отт}}$	$\theta_{\text{нат}}$	$\theta_{\text{отт}}$
TMS	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	108	96	38	30
HPMS	Cl[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO] <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	104	102	35	33
Neo-C <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	118	98	22	10
Neo-C <sub>6</sub> Si	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	108	99	24	12
C <sub>16</sub>	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	105	93	15	10

метильных групп, однако выше значения, характерного для метиленовых групп (~94–100 град. [25, 26]). Данный результат согласуется с выводами [6] о том, что на поверхности плотных монослоев алкилдиметилсиланов алкильные цепи упорядочены, и вода взаимодействует с метильными и метиленовыми группами.

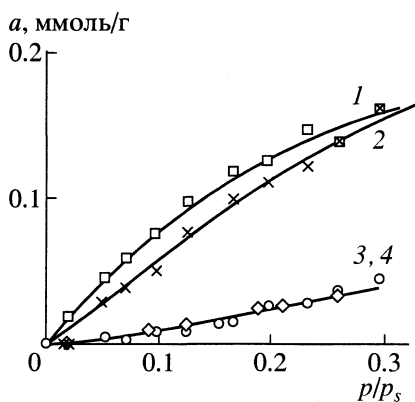
Наличие доступных метиленовых групп на поверхности монослоя C<sub>16</sub> также подтверждается низкими значениями угла смачивания гексадеканом. Особо следует отметить малые значения гистерезиса смачивания для воды и гексадекана в случае образца HPMS. Как было показано в [6, 10], низкие значения гистерезиса смачивания характерны для различных олиго(диметилсилоксановых) химически привитых слоев на кремниевых пластинах, что является следствием высокой молекулярной подвижности поверхностных диметилсилоксановых цепей.

В целом, по данным смачивания водой можно сделать вывод о том, что во всех случаях привитые слои обладают исключительно высокой гидрофобностью и полностью экранируют поверхность кремнезема и остаточные силанольные группы.

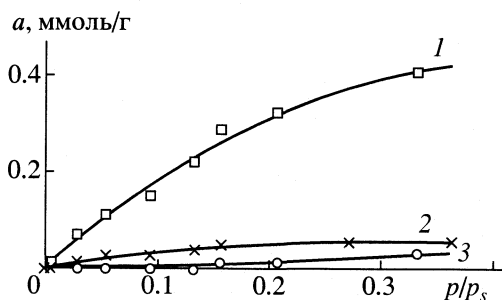
Кроме того, привитые слои TMS и HPMS обладают выраженными олеофобными свойствами.

*Статическая адсорбция паров.* Результаты адсорбционно-статических измерений для адсорбции паров гексана на образцах при 298 К представлены на рис. 1. Как следует из приведенных начальных участков изотерм адсорбции гексана, на HPMS наблюдается существенное уменьшение адсорбционной активности кремнезема вследствие модифицирования по сравнению с исходным носителем SiO<sub>2</sub> или гексадецилкремнеземом C<sub>16</sub>. Примечательно, что адсорбция гексана на HPMS практически совпадает с соответствующими данными из [29] для силохрома с привитыми триметилсилильными группами TMS-C<sub>1</sub><sup>\*</sup>, что позволяет сделать вывод о близости адсорбционных свойств триметилсилильной и олиго(диметилсилоксановой) поверхности.

На рис. 2 приведены начальные участки изотерм адсорбции воды при 298 К на исходном кремнеземе, C<sub>16</sub> и HPMS. Из представленных данных следует, что модифицирование поверхности значительно снижает адсорбцию воды. Изотерма адсорбции на HPMS имеет форму, характерную для высоко гидрофобных поверхностей. Немного более выпуклая форма изотермы адсорбции воды на гексадецилкремнеземе C<sub>16</sub> говорит о небольшом снижении степени гидрофобности поверхности этого образца по сравнению с HPMS. Но в це-



**Рис. 1.** Начальные участки изотерм адсорбции гексана на исходном и модифицированных кремнеземах при 298 К: 1 – SiO<sub>2</sub>, 2 – C<sub>16</sub>, 3 – HPMS, 4 – TMS-C<sub>1</sub><sup>\*</sup> [29].



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции воды на исходном и модифицированных кремнеземах при 298 К: 1 – SiO<sub>2</sub>, 2 – C<sub>16</sub>, 3 – HPMS.

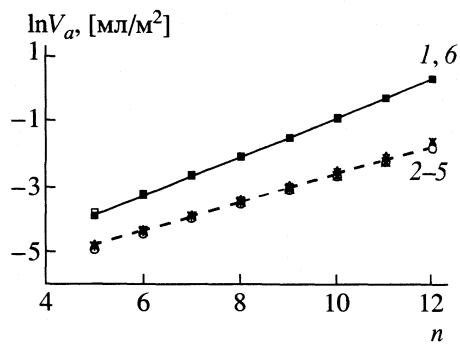


Рис. 3. Зависимости удерживаемых объемов  $\ln V_a$  при 403 К от числа атомов углерода  $n$  в молекулах  $n$ -алканов на образцах: 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{Neo-C}_6$ , 3 –  $\text{HPMS}$ , 4 –  $\text{TMS}$ , 5 –  $\text{Neo-C}_6\text{Si}$ , 6 –  $\text{C}_{16}$ .

лом, величины адсорбции воды на  $\text{C}_{16}$  и  $\text{HPMS}$  свидетельствуют в пользу высокой степени однородности образцов и, в пределах чувствительности используемой аппаратуры, о практически полном отсутствии участия полярных центров (остаточных силанольных групп) в адсорбционном процессе при данных условиях измерения.

Суммируя вышесказанное, отметим, что результаты адсорбционно-статических исследований хорошо согласуются с данными смачивания и говорят о том, что все полученные привитые слои обладают исключительно высокой гидрофобностью и однородностью поверхности.

**Газовая хроматография.** На рис. 3 представлены логарифмические зависимости удерживаемых объемов от числа атомов углерода в молекулах  $n$ -алканов, адсорбция которых определяется практически только дисперсионным взаимодей-

ствием с поверхностью. Как видно из рис. 3, модифицирование низкомолекулярными соединениями приводит к резкому уменьшению  $V_a$   $n$ -алканов по сравнению с исходным кремнеземом или гексадецилкремнеземом, причем для всех образцов с привитыми низкомолекулярными соединениями ( $\text{HPMS}$ ,  $\text{TMS}$ ,  $\text{Neo-C}_6$ ,  $\text{Neo-C}_6\text{Si}$ )  $V_a$   $n$ -алканов близки.

Модифицирование поверхности кремнезема низкомолекулярными соединениями сопровождается также снижением вклада  $\text{CH}_2$ -групп в энергии Гиббса адсорбции ( $\Delta G^\circ$ ) для  $n$ -алканов (табл. 3). Вклад метиленовых звеньев в  $\Delta G^\circ$  на кремнеземе с привитыми олиго(диметилсилоксанами) ( $\text{HPMS}$ ) существенно ниже, чем соответствующий инкремент в термодинамические характеристики растворения на жидкой фазе  $\text{OV-1}$  (поли(диметилсилоксан)) близкого химического строения ( $\Delta G^\circ(\text{CH}_2) = 1.84$  кДж/моль при 403 К). Обычно подобные результаты объясняют с позиций снижения энергии дисперсионных взаимодействий [30–32], иными словами, как ослабление влияния адсорбционного поля поверхности кремнезема, происходящее вследствие модифицирования. Однако для образца  $\text{HPMS}$  значения теплоты адсорбции  $q$  гексана заметно выше, чем на жидкой фазе  $\text{OV-1}$  (30 и 24 кДж/моль соответственно) и выше теплоты конденсации гексана (24 кДж/моль). Кроме того, в отличие от величин  $V_a$  и вкладов  $\text{CH}_2$ -групп в  $\Delta G^\circ$  для адсорбции  $n$ -алканов, теплота адсорбции гексана на  $\text{HPMS}$  почти такая же, как и на исходном носителе или гексадецилкремнеземе (30 и 29 кДж/моль соответственно). Поэтому при изучении механизма адсорбции в системах с участием ХМК особенно внимательно нужно относиться к энтропийному фактору, который играет немаловажную, а часто

Таблица 3. Относительные удерживаемые объемы  $V_{\text{отн}}$  (к нонану) и величины вкладов метиленового звена в энергию Гиббса адсорбции ( $\Delta G(\text{CH}_2)$ , кДж/моль) на исходном носителе и модифицированных образцах при 403 К

Соединение	$\text{SiO}_2$	$\text{TMS}$	$\text{Neo-C}_6$	$\text{Neo-C}_6\text{Si}$	$\text{HPMS}$	$\text{C}_{16}$
Бензол	0.48	0.37	0.36	0.31	0.37	0.20
Толуол	1.07	0.62	0.61	0.52	0.63	0.37
Этилбензол	1.94	0.95	0.94	0.77	0.99	0.63
Диэтиловый эфир	5.2	0.62	0.82	0.43	0.60	0.11
2-Метилпропан-2-ол	–	1.82	1.68	0.62	1.41	0.17
Этилацетат	13.4	1.41	1.95	0.84	1.34	0.19
Ацетон	8.0	1.16	1.77	0.85	1.20	0.17
Метилэтилкетон	12.6	1.67	2.40	1.04	1.78	0.23
Ацетонитрил	3.3	1.14	1.34	0.90	1.08	0.17
Нитрометан	1.5	0.65	0.69	0.54	0.65	0.15
Диоксан	–	4.69	9.14	2.99	5.03	0.69
Тетрагидрофуран	–	2.87	3.34	–	2.55	–
$-\Delta G(\text{CH}_2)$	2.00	1.51	1.51	1.44	1.54	1.94



**Таблица 4.** Значения индексов удерживания Ковача (*I*) при 403 К

Соединение	SiO <sub>2</sub>	TMS	Heo-C <sub>6</sub>	Heo-C <sub>6</sub> Si	HPMS	OV-1	Карбопак
Адамантан	967	1107	1045	1023	1108	1103	696
<i>транс</i> -Декалин	971	1062	1022	1020	1060	1074	869

**Таблица 5.** Значения индексов удерживания Ковача (*I*) при 403 К

Соединение	SiO <sub>2</sub>	TMS	Heo-C <sub>6</sub>	Heo-C <sub>6</sub> Si	HPMS	C <sub>16</sub>
Бензол	775	671	671	631	680	616
Толуол	911	790	786	745	796	724
Этилбензол	1012	889	885	838	898	817
Диэтиловый эфир	1178	790	855	702	785	522
2-Метилпропан-2-ол	–	1039	1016	786	976	590
Этилацетат	1345	979	1051	858	965	610
Ацетон	1256	934	1031	861	941	587
Метилэтилкетон	1335	1019	1096	909	1028	634
Ацетонитрил	1106	930	966	874	916	597
Нитрометан	970	801	816	757	804	570

и определяющую роль в изменении закономерностей удерживания соединений. Полученные результаты, как и в работе [19], позволяют нам предположить, что определенное значение в механизме удерживания на исследованных ХМК, в том числе и с привитыми олиго(диметилсилоксанами) (HPMS), имеет проницаемость привитого слоя для адсорбированных молекул. Это может обеспечивать, во-первых, сохранение значений теплоты адсорбции после модифицирования за счет дополнительных боковых взаимодействий с привитыми группами и, во-вторых, падение энтропии адсорбции вследствие уменьшения подвижности молекул, “растворяющихся” в слое модификатора.

Для подтверждения возможности проникновения неполярных молекул в привитый слой, как и в работе [19], мы использовали в качестве тестовых соединений адамантан, *транс*-декалин и декан. При адсорбции на плоской поверхности, хорошей моделью которой является Карбопак [30], компактные молекулы циклических углеводородов удерживаются много слабее декана с тем же числом атомов углерода в молекуле и относительно близкой полярностью, поскольку они имеют меньшее число контактов с поверхностью (табл. 4). Подобные, хотя и менее выраженные данные, получены на исходном кремнеземе SiO<sub>2</sub>. В то время как на всех модифицированных образцах, как и при растворении в жидкой фазе OV-1, где определяющим фактором в удерживании является уменьшение давления насыщенных паров адаманта и декалина (9 и 17 кПа при 403 К соответственно) по сравнению с деканом (28 кПа при

403 К), а форма молекулы оказывает лишь второстепенное влияние, циклические соединения удерживаются сильнее, чем декан (индексы удерживания *I* > 1000, табл. 4).

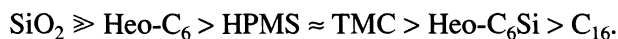
Для оценки способности исследуемых образцов к специфическим взаимодействиям и степени неоднородности их поверхности было использовано несколько подходов. Прежде всего, остановимся на традиционных для газовой хроматографии (ГХ) методах, основанных на оценке полярности неподвижных фаз путем сравнения индексов удерживания Ковача *I* или относительных удерживаемых объемов  $V_{отн}$  соединений, отличающихся наличием электронной плотности, локализованной на отдельных атомах или связях (табл. 3 и 5). Как и можно было ожидать, модифицирование поверхности кремнезема приводит к существенному снижению взаимодействий с полярными соединениями. Анализ полученных данных показывает, что высокая плотность прививки модификатора на образце Heo-C<sub>6</sub>Si в сочетании с наличием на конце цепи объемного фрагмента –Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> способствует достаточно хорошему экранированию остаточных силанолов. Снижение специфичности поверхности кремнезема с привитыми триметилсилильными группами (TMS) по сравнению с образом Heo-C<sub>6</sub> можно объяснить увеличением плотности прививки молекул модификатора на TMS. Исключение составляет удерживание 2-метилпропан-2-ола на TMS. Значения *I* и  $V_{отн}$  для спирта, способного к образованию сильных водородных связей, выше на TMS, чем на исследованных образцах с привитыми короткими цепями (табл. 3 и 5). Как и в [33], это можно объяснить

**Таблица 6.** Вклады энергии специфических взаимодействий ( $-\Delta G^{sp}$ , кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К

Соединение	SiO <sub>2</sub>	TMS	Нео-C <sub>6</sub>	Нео-C <sub>6</sub> Si	HPMS	C <sub>16</sub>
Бензол	5.2	2.3	2.3	1.7	2.5	1.8
Толуол	5.8	2.6	2.5	1.9	2.7	2.0
Этилбензол	5.7	2.5	2.4	1.7	2.6	1.8
Диэтиловый эфир	14.8	5.3	6.3	4.0	5.4	1.6
Этилацетат	18.1	8.2	9.5	6.3	8.1	3.4
Ацетон	19.0	9.5	11.3	8.3	9.8	5.5
Метилэтилкетон	18.6	9.3	10.5	7.5	9.6	4.7
Ацетонитрил	18.3	11.1	11.8	10.1	11.1	7.9
Нитрометан	15.1	8.8	9.2	8.0	9.0	6.7
2-Метилпропан-2-ол	–	9.1	8.8	5.3	8.3	3.1

небольшой толщиной модифицирующего слоя и увеличением доступности поверхностных силанольных групп, хотя плотность прививки модификатора (триметилиодсилана) в данном случае близка к теоретически возможной (2.8 группы/нм<sup>2</sup>).

Как следует из табл. 6, модифицирование поверхности кремнезема привело к существенному уменьшению  $-\Delta G^{sp}$  соединений, способных к электростатическому взаимодействию и к образованию сильных водородных связей, причем роль специфических взаимодействий в адсорбции снижается в ряду



Приведенные данные полностью соответствуют оценке полярности модифицированных сорбентов путем сравнения индексов удерживания молекул ( $I$ ) или относительных удерживаемых объемов ( $V_{отн}$ ), что позволяет использовать любой из подходов для количественной характеристики адсорбционных свойств лиофобизованных ХМК (табл. 3 и 5).

Для оценки вклада специфических взаимодействий в адсорбцию часто применяют сравнительный анализ изотерм адсорбции бензола, способного к образованию водородных связей, и гексана, способного только к дисперсионному взаимодействию [1]. Результаты адсорбционно-статических исследований показали, что модифицирование сопровождается значительным сближением изотерм адсорбции бензола и гексана, что подтверждает вывод о снижении полярности поверхности при модифицировании кремнезема алкилсиланами и алкилсилоксанами.

Традиционно в качестве наглядной характеристики специфичности поверхности, а также ее неоднородности, сопоставляют селективность ( $\alpha$ ) по отношению к паре бензол–гексан [1]. Значения  $\alpha = a(\text{бензол})/a(\text{гексан})$  для исследованных сорбентов, где  $a$  – величины адсорбции (ммоль/г) при относительном давлении  $p/p_s = 0.1$ , меняются

следующим образом:  $\text{SiO}_2 > \text{HPMS} \approx \text{TMS-C}_1^* > \text{C}_{16}$  и имеют значения 2.4, 2.0, 2.0 и 0.9 соответственно. Значения  $\alpha$ , полученные методом ГХ при предельно малых заполнениях поверхности, для пары гексан–бензол при 403 К, изменяются симбатно с адсорбционно-статическими данными: для образцов SiO<sub>2</sub>, HPMS, TMS и C<sub>16</sub> значения  $\alpha$  равны 2.9, 1.46, 1.40 и 1.1 соответственно. Как и следовало ожидать, наибольшее значение  $\alpha$  наблюдается у исходного кремнезема.

Относительно высокое значение  $\alpha$  для кремнезема с привитыми олиго(диметилсилоксанами) (HPMS) по сравнению с гексадецилкремнеземом C<sub>16</sub>, возможно, указывает на небольшую остаточную неоднородность поверхности этого образца. Однако следует учесть, что данные по индексам удерживания,  $V_{отн}$  и  $\Delta G^{sp}$  для ароматических углеводородов незначительно изменяются при переходе от одного модифицированного низкомолекулярными соединениями кремнезема к другому и не всегда согласуются с оценкой полярности, полученной на основании исследования адсорбции соединений, способных к более сильным электростатическим взаимодействиям или к образованию достаточно прочной водородной связи (табл. 3, 5, 6). Например, на образцах HPMS и Нео-C<sub>6</sub> величины  $V_{отн}$  для бензола практически одинаковы, а  $V_{отн}$  этилацетата и метилэтилкетона существенно ниже на HPMS. Необходимо отметить еще один любопытный факт: на жидкой фазе OV-1, которую относят к одной из самых неполярных среди силоксанов [31], селективность  $\alpha$  для пары бензол–гексан равна 1.48 (при 403 К) и, следовательно, чуть выше, чем на образце HPMS. При этом, как видно из сопоставления данных, приведенных на рис. 3 и 4, значения удерживаемых объемов алкилбензолов в большей степени зависят от интенсивности дисперсионных взаимодействий, так как ход изменений в энергии адсорбции бензола и алкилбензолов от одного ХМК к другому практически такой же, как и *n*-алканов.

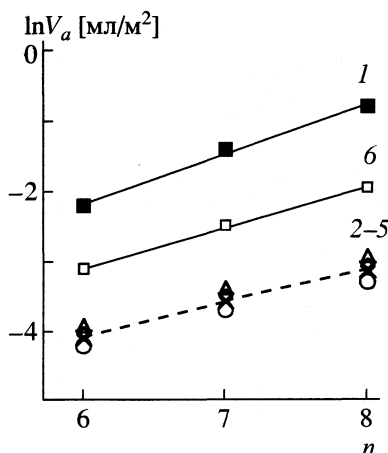


Рис. 4. Зависимости удерживаемых объемов ( $\ln V_a$ ) при 403 К для бензола, толуола и этилбензола от числа атомов углерода в молекуле ( $n$ ) на образцах. Обозначения см. рис. 3.

Суммируя результаты, полученные с помощью ГХ и адсорбционно-статических исследований разных ХМК, можно предположить, что  $V_a$  бензола, как и гексана, прежде всего, отражают степень олеофобизации поверхности, а для изучения остаточной неоднородности и полярности модифицированных поверхностей, на наш взгляд, предпочтительнее использовать кислородсодержащие тестовые соединения.

Важно отметить, что, в соответствии с ГХ исследованиями в условиях предельно малых заполнений поверхности, как в случае насыщенных и ароматических углеводородов, так и в отношении большинства полярных молекул наблюдается сходство в поверхностных свойствах образцов TMS и HPMS. Эти результаты подтверждают адсорбционно-статические данные для сравнительно больших концентраций адсорбированного гексана (рис. 1) или бензола, а также данные смачивания (табл. 2). Таким образом, согласно трем методам свойства поверхности образцов HPMS и TMS практически идентичны. Это подтверждает предположения, высказанные в работах [11, 17], о том, что на поверхности HPMS привитые молекулы образуют преимущественно циклические олиго(диметилсилоксановые) структуры, которые достаточно надежно экранируют остаточные силанольные группы поверхности. Следовательно, можно отказаться от щеточной структуры привитого слоя (свободные терминальные ОН-группы модификатора) на HPMS.

В то же время ГХ-данные свидетельствуют о существенных различиях в полярности и, вероятно, об отличиях в гидрофильности поверхности образцов HPMS и  $C_{16}$  (табл. 3, 5 и 6). Хотя, как следует из данных по статической адсорбции и смачивания, поверхность HPMS обладает высо-

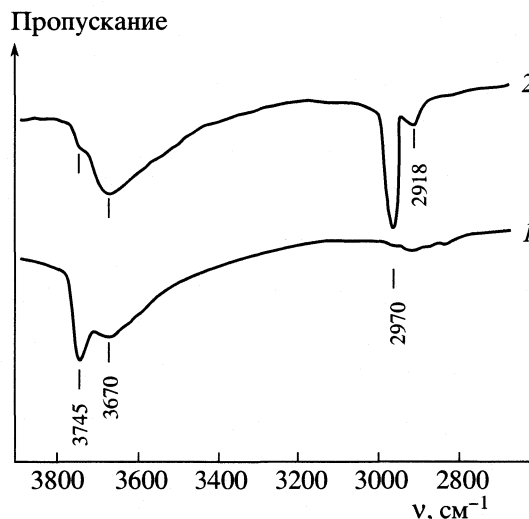


Рис. 5. ИК-спектры исходного кремнезема  $SiO_2$  (1) и модифицированного кремнезема HPMS (2).

кой однородностью и лиофобностью. Почему же данные ГХ не согласуются с данными статической адсорбции и смачивания? На наш взгляд, главная причина расхождения методов статической адсорбции, смачивания и газовой хроматографии состоит в том, что ГХ измерения проводятся в области исключительно низких заполнений поверхности и при повышенной температуре. Последнее, по-видимому, определяет различие в поведении полярных молекул и, в частности, воды при взаимодействии с гидрофобным привитым слоем на кремнеземе. Представляется, что высокий потенциальный барьер затрудняет проникновение полярных молекул внутрь гидрофобного привитого слоя и проявляется как отсутствие взаимодействия с полярными центрами поверхности (остаточными силанолами) в случае исследования при комнатной температуре (статическая адсорбция и смачивание). Иными словами, при комнатной температуре процесс взаимодействия полярных молекул с остаточными силанольными группами является кинетически заторможенным за счет образования на поверхности плотных гидрофобных привитых слоев, ограничивающих возможность контакта с немодифицированной поверхностью кремнезема.

Для подтверждения этого вывода было проведено исследование свойств поверхности исходного кремнезема  $SiO_2$  и образца HPMS методом ИК-спектроскопии, результаты которого приведены на рис. 5. Инфракрасные спектры  $SiO_2$  после откочки при 493 К имеют полосы поглощения (п.п.) свободных ( $3745 \text{ см}^{-1}$ ) и связанных водородной связью ( $3670, 3640$  и  $3600 \text{ см}^{-1}$ ) силанольных групп [33]. Модифицирование  $SiO_2$  с образованием на поверхности привитых полиметилсилоксановых групп (образец HPMS) приводит к появле-

нию в спектре после термовакуумной обработки при 493 К интенсивной п.п. при  $2970\text{ см}^{-1}$  и менее интенсивной при  $2918\text{ см}^{-1}$ , обусловленных асимметричными и симметричными валентными колебаниями связей С–Н в метильных группах [33]. Оптическая плотность полосы  $3670\text{ см}^{-1}$ , которая относится к связанным водородной связью или внутриглобульным SiOH группам исходного кремнезема, осталась примерно такой же, как в исходном кремнеземе ( $\sim 0.5$ ). В отличие от исследованного ранее образца  $\text{Si}_{16}$  [21], небольшое число свободных гидроксильных групп сохраняется на поверхности образца HPMS (плечо при  $3745\text{ см}^{-1}$ ), что может оказывать влияние на адсорбционные свойства модифицированного кремнезема, особенно при малых заполнениях поверхности. Частота валентных колебаний связи О–Н в гидроксильной группе свободных неассоциированных силанолов лежит в области  $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ , что соответствует верхнему пределу величин, приводимых для п.п. неассоциированных спиртов. В разбавленных растворах гидроксисиланов эта полоса имеет значение  $3700\text{ см}^{-1}$ . Для ассоциированных гидроксисиланов максимум смещается до  $3250\text{ см}^{-1}$  [34]. Таким образом, в спектре модифицированного кремнезема HPMS п.п. ОН-групп свободных или ассоциированных гидроксисиланов не наблюдаются, что полностью согласуется с ИК-спектроскопическими исследованиями кремнезёмов с химически привитыми олигомерными диметилсилоксановыми цепями, выполненными в работах [10, 11]. Это подтверждает наши выводы о том, что на поверхности HPMS привитые молекулы образуют преимущественно циклические олиго(диметилсилоксановые) структуры.

Тем не менее, согласно данным ИК-спектроскопии, в образце HPMS присутствует небольшое количество свободных силанольных групп, которые не были замечены в [10, 11]. Такие силанольные группы, вероятно, находятся в глубине привитого слоя и, следовательно, не проявляются при исследовании поверхности с помощью методов смачивания или адсорбции в статических условиях. Вместе с тем, эти силанольные группы доступны для взаимодействия с полярными соединениями небольших размеров, что обнаруживается при ГХ исследованиях поверхности.

Таким образом, на основании результатов исследования кремнезёмов, модифицированных неполярными кремнийорганическими соединениями, методами газовой хроматографии, смачивания, адсорбции в статических условиях и ИК-спектроскопии показана возможность получения детальных представлений о свойствах и структуре привитого слоя. Именно сочетание различных методов исследования дает наиболее полное представление о механизме взаимодействия молекул с лиофобной поверхностью модифицированного кремнезема.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А. и др. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия, 1986. 248 с.
2. Гидрофобизация / Под ред. С.П. Ничипоренко. Киев: Наукова думка, 1973. 237 с.
3. Тарасевич Ю.Н. // Теорет. и эксперим. химия. 1996. Т. 32. № 5. С. 265.
4. Пащенко А.А., Свидерский В.А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии. Киев: Тэхника, 1988. 136 с.
5. Фадеев А.Ю., Ерошенко В.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1995. Т. 39. № 6. С. 93.
6. Fadeev A.Y., McCarthy T.J. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 3759.
7. Fadeev A.Y., Soboleva O.A., Summ B.D. // Colloid Journal. 1997. V. 59. P. 273.
8. Fadeev A.Y., Eroshenko V.A. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 187. P. 275.
9. Fadeev A.Y., Eroshenko V.A. // Colloid Journal. 1996. V. 58. P. 654.
10. Fadeev A.Y., McCarthy T.J. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 7268.
11. Fadeev A.Y., Kazakevich Y.V. // Ibid. 2002. V. 18. P. 2665.
12. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 888 с.
13. Fadeev A.Y., McCarthy T.J. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 7238.
14. Papirer E., Balard H., Vergelati C. // In Adsorption on silica surfaces. Surfactant science series. / Ed. by E. Papirer. Marcel: Dekker. Inc. 2000. V. 90. P. 205.
15. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И., Иванова З.Г. // Коллоидн. журн. 2001. Т. 63. № 2. С. 249.
16. Khalfi A., Papirer E., Balard H. et al. // J. Colloid. Interface Sci. 1996. V. 184. P. 586.
17. Roshchina T.M., Shonia N.K., Kazmina A.A. et al. // J. Chromatogr. 2001. V. 931. P. 119.
18. Roshchina T.M., Gurevich K.B., Fadeev A.Y. // Ads. Sci. Technol. 1998. V. 16. P. 319.
19. Roshchina T.M., Gurevich K.B., Fadeev A.Y. et al. // J. Chromatogr. 1999. V. 844. P. 225.
20. Kazakevich Y.V., Fadeev A.Y. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 3117.
21. Gurevich K.B., Roshchina T.M., Shoniva N.K. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2002. В печати.
22. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
23. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
24. Dong S., Brendle M., Donnet J.B. // Chromatographia. 1989. V. 28. P. 469.
25. Wasserman S.R., Tao Yu-Tai, Whitesides G.M. // Langmuir. 1989. V. 5. P. 1074.

26. *Shafrin E.G., Zisman W.A.* // *Adv. Chem. Series. ACS.* 1964. V. 43. P. 145.
27. *Fox H.W., Zisman W.A.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1952. V. 7. P. 428.
28. *Owen M.J.* // *Siloxane polymers.* // Ed. by S.J. Clarson, J.A. Semlyen. PTR. Prentice Hall. N.J. 1993. Ch. 7. P. 309.
29. *Киселев А.В., Лисичкин Г.В., Никитин Ю.С., Сердан А.А. и др.* // *Журн. физ. химии.* 1983. Т. 57. № 7. С. 1829.
30. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
31. *Руководство по газовой хроматографии.* / Под ред. Э. Лейбница и Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Т. 1. 480 с.; Т.1. 480 с.; Т. 2. 510 с.
32. *Vidal A., Papirer E., Jiao W.M., Donnet J.B.* // *Chromatographia.* 1987. V. 23. № 2. P. 121.
33. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Наука, 1972. 459 с.
34. *Андреанов К.А.* Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. С. 699.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.49:546.92

СОРБЦИЯ ИОНОВ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ  
ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННЫМ  
ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ(II) НИКЕЛЯ(II)

© 2003 г. О. В. Михайлов\*, Т. Б. Татаринцева\*\*

\*Казанский государственный технологический университет

\*\*Казанский государственный энергетический университет

Поступила в редакцию 22.11.2002 г.

Изучены процессы сорбции ионов  $M(II)$  ( $M = Mn, Co, Cu, Zn, Cd$ ), протекающие в никель(II)гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных материалах при их контакте с водными растворами соответствующих хлоридов  $MCl_2$ . Отмечено, что в ходе подобного контакта  $Ni(II)$  во всех случаях (за исключением  $M = Mn$ ) в той или иной степени замещается на другой металл с образованием гетероядерных гексацианоферратов(II) никеля(II) и соответствующих двухзарядных ионов.

Как известно, весьма перспективными сорбентами для извлечения различных металлов из сточных вод и отработанных технологических растворов могут быть желатин-иммобилизованные металлокомплексные имплантаты [1, 2]. К числу металлокомплексов подобного рода принадлежат, в частности гексацианоферраты(II) различных *p*-, *d*- и *f*-элементов общей формулы  $M_n[Fe(CN)_6]_m$ , где  $M$  – металл,  $m$  и  $n$  – какие-либо целые числа (по более старой номенклатуре так называемые ферроцианиды). Свойства соединений этого типа подробно освещены в основополагающей монографии [3]. При этом гексацианоферраты(II) многих ионов металлов, в частности никеля(II), могут быть достаточно легко диспергированы в желатиновой матрице с образованием полимер-иммобилизованных матричных систем с наноструктурным уровнем организации иммобилизованного вещества [4, 5]. Еще более полувек назад было показано, что благодаря эффективно протекающим на них ионообменным реакциям гексацианоферраты(II) являются хорошими сорбентами ионов различных металлов [3]. В этой связи представляется интересным изучение возможностей желатин-иммобилизованного гексацианоферрата(II) никеля(II) в качестве сорбента ионов различных *d*-элементов, в частности  $Mn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  и  $Cd(II)$ , из различных водных растворов, тем более что исследований подобного рода до сих пор не проводилось.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез никель(II)гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных имплантатов ( $Ni_2[Fe(CN)_6]$ -ЖИМ) осуществляли по общей методологии, описанной в [6]. Концентрация  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  в желатиновом слое ( $c_F$ ) полученных матричных

имплантатов составляла  $0.1\text{--}2.0$  моль/дм<sup>3</sup>. Для наблюдения процесса хемосорбции полученные имплантаты приводили в контакт с водными растворами соответствующего хлорида  $MCl_2$  ( $M = Mn, Co, Cu, Zn, Cd$ ), концентрацию ( $c_M$ ) которых варьировали в пределах  $10^{-3}\text{--}10^{-1}$  моль/л. Продолжительность контакта желатин-иммобилизованного  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  с раствором  $MCl_2$  составляла  $1\text{--}10$  мин при  $20^\circ\text{C}$ . По завершении указанного контакта сорбент тщательно промывали проточной водой в течение 15 мин, после чего высушивали  $2\text{--}3$  ч при комнатной температуре.

Количественно процесс сорбции ионов  $M(II)$   $Ni_2[Fe(CN)_6]$ -желатин-иммобилизованными матричными имплантатами изучали путем построения кинетических кривых в координатах степень сорбции ( $\alpha$ , %) – время процесса ( $\tau$ , мин). Степень сорбции определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа на содержание сорбируемого иона металла. Исследования осуществляли на спектрометре VRA20L методом внешнего стандарта в следующем режиме: рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом; напряжение питания трубки 35 кВ, ток 25 мА; кристалл-анализатор – LiF-200; режим «дискриминатор», уровень 0.5 В; время релаксации 1 с; чувствительность прибора  $3 \times 10^4$  имп/с; скорость сканирования  $v_{ск} = 1$ ; автоматическая запись спектра на бумаге, скорость подачи ленты 1 см/мин. Измеряемой величиной в данном случае являлась интенсивность флуоресценции образцов. Примеры полученных нами кинетических кривых сорбции  $\alpha(\tau)$  для различных ионов  $M(II)$  представлены на рисунке.

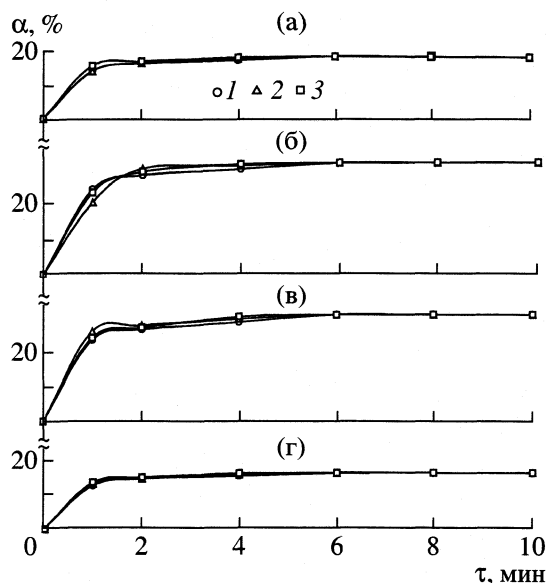
#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате контакта никель(II)гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных мат-

ричных имплантатов с водными растворами хлоридов Co(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) в течение  $\tau \geq 2$  мин наблюдается заметное изменение исходной присутствующей им светло-зеленой окраски на изумрудно-зеленую, коричневую, голубовато-зеленую и зеленовато-желтую соответственно, что позволяет предположить наличие в изучаемых нами системах явления хемосорбции. В пользу такого предположения свидетельствует и то, что даже при короткой ( $\tau < 1$  мин) продолжительности контакта в каждом из этих растворов обнаруживается ион Ni(II). При этом во всех случаях уже при  $\tau = 2-4$  мин величина  $\alpha$ , достигнув некоторого предельного значения, при дальнейшем контакте с раствором любого из хлоридов  $MCl_2$  остается практически неизменной. Характерно, что это предельное значение существенно зависит от природы M(II) и колеблется в пределах от ~18% (Co) до ~32% (Cu). В то же время при контакте с раствором  $MnCl_2$  не отмечается ни изменения окраски, ни появления в растворе даже малых количеств никеля, что указывает на отсутствие в данном случае хемосорбции.

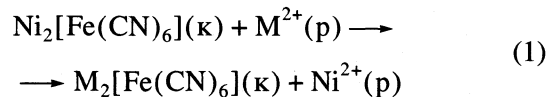
Примечательно, что цианид-анион или какие-либо иные возможные продукты его деструкции в водных растворах ( $H_3N$ ,  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ) в контактирующих с никель(II)гексацианоферрат(II)ными матрицами растворах  $MCl_2$  в сколько-нибудь заметных концентрациях не обнаруживаются. Отмеченное обстоятельство свидетельствует о том, что в нашем случае входящие в состав исходного иммобилизованного соединения CN-группировки остаются неизменными. Принимая во внимание данный факт, можно постулировать для полученных нами веществ общую формулу  $Ni_nM_mFe_k(CN)_l$ , где  $n$ ,  $m$ ,  $k$ ,  $l$  – положительные числа (не обязательно целые).

С использованием значений  $\alpha_{max}$  для изучаемых нами систем желатин-иммобилизованный  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –раствор  $MCl_2$  можно показать, что экспериментальное соотношение числа атомов никеля к числу атомов железа ( $n : k$ ) для продуктов, образующихся в результате сорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ , составляет 1.65 (Co), 1.42 (Cu), 1.38 (Zn) и 1.81 (Cd). Если бы отмечавшийся выше феномен сравнительно быстрого достижения постоянных значений оптических плотностей на кривых  $\alpha(\tau)$  с ростом  $\tau$  был бы обусловлен *только процессом физической сорбции* ионов M(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) никеля(II), это соотношение было бы  $\approx 2.00$ . Отмеченное обстоятельство служит дополнительным указанием на то, что во всех изучаемых нами системах имеет место именно хемосорбция, сопровождаемая частичным замещением Ni(II) на M(II) в узлах кристаллической решетки  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ .



Кривые хемосорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) никеля(II) при  $c_M = 7.0 \times 10^{-2}$  моль/л и  $c_F = 0.40$  (1), 1.00 (2) и 1.90 моль/дм<sup>3</sup> (3); M = Co (а), Cu (б), Zn (в) и Cd (г).

Как нетрудно заметить, для константы равновесия  $K_{298}$  суммарного процесса в стандартных условиях



в соответствии с вторым законом Гильдберга–Ваге имеет место выражение

$$K_{298} = K_{sNi_2[Fe(CN)_6]} / K_{sM_2[Fe(CN)_6]}, \quad (2)$$

где  $K_{si}$  – константа растворимости соответствующего соединения. Общеизвестно, что для гексацианоферратов(II) типа  $M_2[Fe(CN)_6]$  справедливо общее соотношение

$$K_s = 4S^3, \quad (3)$$

где  $S$  – растворимость соответствующего гексацианоферрата(II), моль/л. Поскольку растворимость  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  в воде согласно [3] ( $2.7 \times 10^{-5}$  моль/л) превышает растворимость любого из остальных упоминаемых в данной работе моноядерных гексацианоферратов(II)  $M_2[Fe(CN)_6]$ , можно утверждать, что  $K_{298} \gg 1$ . Отсюда в соответствии с известным уравнением

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_{298} \quad (4)$$

следует, что для любого из перечисленных выше ионов M(II) процесс (1) является термодинамически разрешенным. В этой связи примечательно, что ни в одной из изученных нами систем

$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-MCl}_2$  не происходит полного замещения Ni(II) на M(II) и образования соответствующего моноядерного гексацианоферрата(II) состава  $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Отмеченное обстоятельство свидетельствует о том, что образующиеся в результате контакта  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с  $\text{MCl}_2$  гетероядерные гексацианоферраты(II) обладают повышенной устойчивостью по сравнению как с исходным  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , так и с  $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Подобный феномен не является чем-то неожиданным, тем более что уже довольно давно было подмечено, что гетероядерные гексацианоферраты(II), содержащие в своем составе ионы щелочных металлов и какой-либо ион *d*-элемента M(II), по своей устойчивости обычно превосходят соответствующие моноядерные гексацианоферраты(II)  $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [3]. Этому способствует и высокая кинетическая инертность аниона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Как нетрудно заметить, процесс хемосорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) никеля(II) протекает в весьма малом и к тому же жестко ограниченном реакционном объеме [4, 5], и потому можно ожидать, что он будет происходить только до тех пор, пока возникающие в кристаллической структуре  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  напряжения позволят образующейся в результате данного процесса новой структуре адекватно разместиться в пустотах между молекулами желатина. В этой связи можно, в частности, ожидать, что поскольку параметр элементарной ячейки *a* для  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  составляет 10.18 Å,  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – 10.03 Å,  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – 9.93 Å и все эти гексацианоферраты(II) имеют кубическую кристаллическую решетку типа *Fm3m*, степень сорбции ионов M(II) в случае Cu(II) должна быть более значительной, нежели в случае Co(II).

Гексацианоферраты(II) Zn(II) и Cd(II) имеют кристаллические решетки, отличные от таковой для исходного  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , но ионный радиус Zn(II) значительно меньше, чем ионный радиус Cd(II), и можно полагать, что внедрение ионов Zn(II) в кубическую решетку гексацианоферрата(II) никеля(II) будет сопровождаться значительно меньшими напряжениями, нежели ионов Cd(II), так что и степень сорбции M(II) в случае Zn(II) должна быть более значительной, нежели в случае Cd(II). В пользу такого вывода свидетельствует и

то, что согласно приведенным в [3] обзорным данным, Zn(II), даже несмотря на отсутствие изоморфизма между  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , в отличие от Cd(II) способен довольно легко внедряться в кристаллическую решетку гексацианоферрата(II) никеля(II). Оба сделанных нами вывода, как нетрудно заметить, находятся в полном согласии с экспериментальными данными. Однако в случае  $\text{M} = \text{Mn}$ , судя по всему, внедрение ионов марганца(II) в кристаллическую решетку  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  происходит с трудом, поскольку тип ее отличается от таковой для  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Как можно видеть из рисунка, степень сорбции любого из изучаемых нами ионов M(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) никеля(II) практически не зависит от концентрации последнего в полимерном массиве. Проведенные нами специальные исследования показали, что ассортимент полимерного связующего использованных в данной работе иммобилизованных матричных имплантатов – желатина ни для одной из систем  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-MCl}_2$  не оказывает сколь-нибудь существенного влияния на характер изучаемых нами процессов хемосорбции – как в качественном, так и в количественном аспекте. В этой связи имеются все основания утверждать, что желатин в нашем случае выполняет роль лишь полимерного носителя сорбента и в изучаемых процессах хемосорбции участия не принимает.

Авторы выражают свою искреннюю признательность Фонду НИОКР Академии наук Республики Татарстан за финансовую поддержку данной работы (грант № 07-7.4-07/2001(Ф)).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов О.В. // Хим. технология. 2001. Т. 3. № 7. С. 2.
2. Михайлов О.В. // Там же. 2001. Т. 3. № 9. С. 10.
3. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
4. Михайлов О.В. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 7. С. 704.
5. Михайлов О.В. // Росс. хим. журн. 2000. Т. 24. № 3. С. 70.
6. Mikhailov O.V. // Transition Metal Chem. 1996. V. 21. № 3. P. 363.



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:621.315.592.4

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СИСТЕМЫ InSb–ZnSe

© 2003 г. И. А. Кировская, О. П. Азарова

Омский государственный технический университет

Поступила в редакцию 19.12.2002 г.

Исследованы химический состав и кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов и бинарных соединений системы InSb–ZnSe с привлечением комплекса методов: лазерной масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, определения рН изоэлектрического состояния, механохимии, неводного кондуктометрического титрования, термодесорбции. Химический состав поверхности компонентов системы, экспонированной на воздухе, представлен адсорбированными молекулами H<sub>2</sub>O, группами OH<sup>-</sup>, углеводородными соединениями и продуктами окисления поверхностных атомов. После термической вакуумной обработки состав поверхности приближен к стехиометрическому. Показано, что экспонированная на воздухе поверхность обладает преимущественно кислотными свойствами (с переходом в слабощелочные для ZnSe); на ней присутствуют два типа кислотных центров: льюисовские (электроно-акцепторные) и бренстедовские (адсорбированные молекулы H<sub>2</sub>O и группы OH<sup>-</sup>). Установлено, что после экспонирования в СО концентрация кислотных центров уменьшается, сохраняются (частично) только центры Бренстеда, поверхность становится более щелочной. Получены зависимости характеристик кислотно-основных свойств поверхности от состава системы.

Интерес к твердым растворам и другим такого рода объектам диктуется уникальными свойствами исходных бинарных соединений (прежде всего, электрофизическими, фото- и пьезоэлектрическими, оптическими), уже используемых в технике и полупроводниковом катализе. Поскольку в каждой из указанных областей практического применения существенную, зачастую определяющую роль играет поверхность, необходимо всестороннее изучение ее физико-химических свойств, начиная с химического состава, природы активных (кислотно-основных) центров, их поведения при тех или иных воздействиях.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые для исследований образцы представляли собой порошки и пленки InSb, ZnSe и их твердые растворы, содержащие до 30 мол. % ZnSe. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных компонентов при 1333 К [1, 2], пленки твердых растворов и бинарных соединений – термическим напылением в динамическом вакууме ( $T_{\text{конд}} = 298$  К,  $p = 1.33 \times 10^{-2}$  Па) на различные подложки (монокристаллы KBr, электродные площадки пьезокварцевых резонаторов, стекло) с последующим отжигом, режим которого определялся физико-химическими свойствами испаряемого материала и подложки [2–4].

Толщину пленок и соответственно условия напыления задавали, используя формулу:

$$D = m \sin \beta / (4\pi l^2 \rho),$$

где  $m$  – навеска образца,  $l$  – расстояние от испарителя до подложки,  $\rho$  – плотность образца,  $\beta$  – угол испарения. Средняя толщина пленок составляла 0.25–0.35 мкм. О структуре пленок судили по результатам рентгенографического анализа [3], которые использовали и для аттестации полученных твердых растворов, наряду с результатами ИК-спектроскопических (определение ширины запрещенной зоны) и масс-спектрометрических (оценка стехиометрического состава) исследований.

Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности изучали методами лазерной масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, гидrolитической адсорбции (определение рН изоэлектрического состояния), механохимии, неводного кондуктометрического титрования [5, 6].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Образование твердых растворов замещения в системе InSb–ZnSe, химический состав поверхности ее компонентов*

По данным рентгенографических исследований [2, 3] порошки и пленки бинарных компонентов и твердых растворов системы InSb–ZnSe имеют преимущественно структуру сфалерита. Зависимости рассчитанных значений параметров решеток, межплоскостных расстояний и рентгенографи-

**Таблица 1.** Значения рН изоэлектрического состояния поверхности твердых растворов InSb–ZnSe ( $x$  – мол. доли ZnSe) при экспонировании на воздухе (I) и в атмосфере CO (II)

$x$	I	II	$x$	I	II
0	6.3	7.0	0.15	6.7	7.0
0.05	6.4	6.9	0.30	6.9	7.2
0.10	6.6	6.8	1.0	8.2	8.9

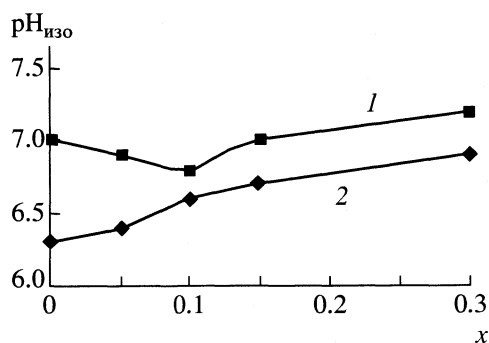
ческой плотности от состава близки к линейным. Практически линейной оказалась и концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны ( $\Delta E = 16x + 0.19$ , где  $x$  – мол. доли ZnSe), найденной по пересечению касательной к краю полосы ИК-поглощения с осью  $h\nu$  [2].

Эти факты указывают на образование в системе InSb–ZnSe твердых растворов замещения. Их дополняют результаты определения стехиометрического состава образцов методом лазерной масс-спектрометрии.

Сравнительный анализ стехиометрического состава порошков и пленок компонентов системы различного состава показал:

– составы исходных порошков антимонида индия и селенида цинка отвечают формулам  $\text{InSb}_{0.76}$  и  $\text{ZnSe}_{0.85}$ ;

– составы их пленок – соответственно формулам  $\text{InSb}_{1.78}$  и  $\text{ZnSe}$ , т.е. в пленках увеличивается содержание более летучего компонента, что приближает состав к стехиометрическому в случае ZnSe без последующего отжига, в случае InSb – после отжига в выбранном температурном режиме;



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость рН изоэлектрического состояния поверхности компонентов системы InSb–ZnSe, экспонированных в атмосфере оксида углерода (1) и на воздухе (2).

– пленки твердых растворов, полученных из исходных смесей с  $x = 0.05$  и  $0.1$ , после отжига, аналогичного отжигу InSb, отвечают составам  $0.954 \text{ InSb}_{1.05} - 0.046 \text{ ZnSe}$ ,  $0.913 \text{ InSb}_{1.05} - 0.087 \text{ ZnSe}$  и близки к стехиометрическим.

Таким образом, использованный в работе метод вакуумного термического напыления с последующим отжигом позволяет получать пленки бинарных компонентов и твердых растворов системы InSb–ZnSe с воспроизводимым стехиометрическим составом, а характер его изменения в ряду  $\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_x(\text{ZnSe})_{1-x} \rightarrow \text{ZnSe}$  подтверждает образование в тонкопленочных образцах твердых растворов замещения.

Согласно термодесорбционным, масс- и ИК-спектроскопическим, механохимическим исследованиям, поверхность компонентов системы InSb–ZnSe, экспонированная на воздухе, в согласии с [7, 8], содержит преимущественно адсорбированные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , группы  $\text{OH}^-$ , углеводородные соединения и продукты окисления поверхностных атомов. После вакуумной термической обработки в соответствующих режимах состав ее, как уже отмечалось выше, приближается к стехиометрическому.

#### Кислотно-основные свойства компонентов системы InSb–ZnSe

Определение водородного показателя изоэлектрического состояния ( $\text{pH}_{\text{изо}}$ ). Известно, что водородный показатель изоэлектрического состояния характеризует среднюю силу кислотных центров поверхности твердого тела. Его определение состоит в исследовании гидролитической адсорбции с участием адсорбента-амфолита и нахождения значения рН среды, в которой адсорбент-амфолит (амфотерное соединение) отщепляет равные (очень малые) количества  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

В рассматриваемом случае в роли амфолитов выступают полупроводниковые компоненты системы InSb–ZnSe с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. Основные результаты определения рН изоэлектрического состояния их поверхности представлены в табл. 1 и на рис. 1. Значения  $\text{pH}_{\text{изо}}$  исследуемых образцов, экспонированных на воздухе, увеличиваются с ростом  $x$ , при этом происходит переход от слабокислых ( $\text{pH}_{\text{изо}}(\text{InSb}) = 6.3$ ) через амфотерные к слабоосновным ( $\text{pH}_{\text{изо}}(\text{ZnSe}) = 8.2$ ).

Найденное нами значение рН изоэлектрического состояния исходной поверхности ZnSe (8.2) находится в хорошем согласии с найденным в [9] (8.1). Некоторое расхождение в значениях  $\text{pH}_{\text{изо}}$  для InSb по нашим данным (6.3) и данным [9] (5.6)

можно объяснить различием в степени дисперсности использованных образцов.

Так, согласно [6], водородный показатель крупнодисперсных порошков  $A^{IV}B^{VI}$  находится в более щелочной области, нежели водородный показатель мелкодисперсных порошков. Это подтверждают и механохимические исследования: при измельчении крупнодисперсного порошка  $InSb$  наблюдается подкисление среды.

Что касается характера зависимости  $pH_{изо}$  от состава системы  $InSb-ZnSe$ , то она нелинейна, однако, демонстрирует плавное нарастание с увеличением содержания  $ZnSe$ , являющееся одним из доказательств образования в изучаемой системе твердых растворов замещения.

После экспонирования компонентов системы  $InSb-ZnSe$  в атмосфере  $CO$  характер зависимости  $pH_{изо}$  от состава не изменяется (остается плавным, нелинейным), а значения  $pH_{изо}$  смещаются в щелочную область. Такое поведение водородного показателя логично связать с электронной структурой и двойственной функцией молекул  $CO$  [4].

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  $InSb-ZnSe$  содержит координационно-ненасыщенные атомы (в частности,  $In, Zn$ ), 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  $pH_{изо}$  в щелочную область.

*Механохимические исследования.* Дополнительные сведения о силе и природе кислотно-основных центров на поверхности исследуемых полупроводников, а также о механизме кислотно-основных взаимодействий были получены с использованием механохимического метода, позволяющего работать со свежесформированной поверхностью и проследить за ее поведением в различных средах [10]. При измельчении крупнодисперсных порошков  $InSb$  и  $ZnSe$  в воде наблюдается подкисление среды: величина  $pH$  растворов уменьшается от 6.3 до 5.5 для  $InSb$  и от 8.2 до 7.9 для  $ZnSe$  (рис. 2). Соответственно в ИК-спектрах водных растворов диспергированных  $InSb$  и  $ZnSe$  обнару-

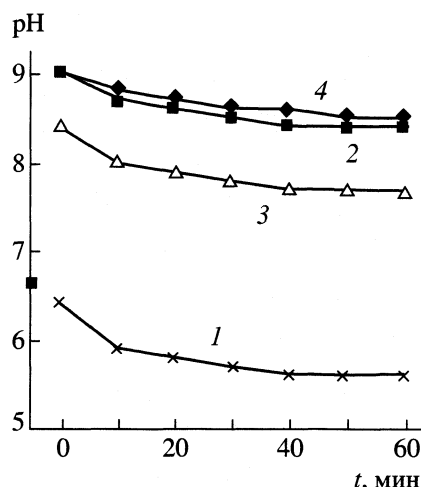
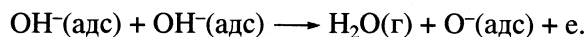
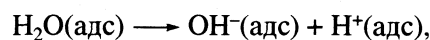


Рис. 2. Кинетические изотермы диспергирования крупнодисперсных порошков  $InSb$  (1, 2) и  $ZnSe$  (3, 4) в воде (1, 3) и ацетоне (2, 4).

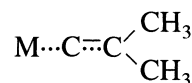
жены полосы поглощения, за которые ответственны, скорее всего, ионы  $SbO_4^{3-}$  и  $SeO_4^{2-}$  [11].

Как показано в [11], 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 [5]:



Частицы  $H^+$  и  $O^-$  взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами  $Sb$  и  $Se$ , находящимися на вновь созданной поверхности, с образованием кислот  $H_3SbO_4$  и  $H_2SeO_4$ , которые в процессе механохимического воздействия переходят в раствор.

В [10, 11] можно также найти объяснение небольшого уменьшения  $pH$  среды при диспергировании  $InSb$  и  $ZnSe$  в ацетоне (от 9.0 до 8.4 для  $InSb$  и от 9.0 до 8.5 для  $ZnSe$ ). На образующейся новой поверхности находятся атомы с выраженной координационной ненасыщенностью, с которыми ацетон вступает в донорно-акцепторную связь



Диссоциативно десорбирующаяся с поверхности при механическом воздействии вода, являющаяся более сильной кислотой, чем ацетон, подкисляет среду. Это подтверждают и ИК-спектры систем "среда – диспергируемый полупроводник", содержащие полосы поглощения 1690–1720 и 3680–

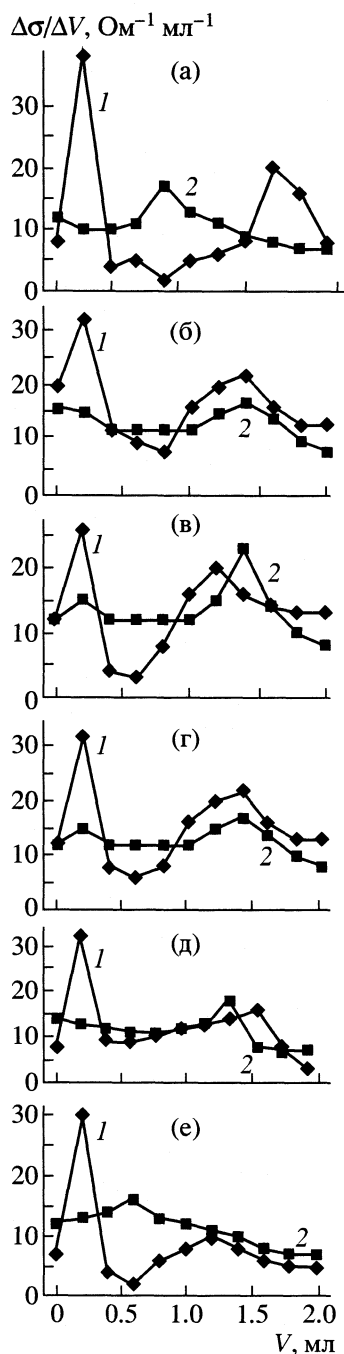


Рис. 3. Дифференциальные кривые кондуктометрического титрования компонентов системы InSb–ZnSe, экспонированных на воздухе (1) и в атмосфере CO (2):  $x = 0$  (а), 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г), 0.30 (д), 1.0 (е).

3700  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие соответственно адсорбированному ацетону и десорбированной воде.

**Кондуктометрическое титрование.** Использование метода кондуктометрического титрования позволило подтвердить природу, определить концентрацию кислотных центров на поверхности компонентов системы InSb–ZnSe и оценить ее изме-

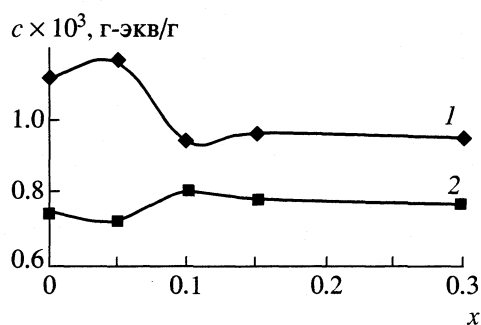


Рис. 4. Зависимости общей концентрации кислотных центров компонентов системы InSb–ZnSe, экспонированных на воздухе (1) и в атмосфере CO (2), от состава.

нение под воздействием CO. Основные результаты кондуктометрического титрования представлены на рис. 3, 4 и в табл. 2.

Как видно из рис. 3, дифференциальные кривые кондуктометрического титрования исследуемых образцов, экспонированных на воздухе, содержат по два пика, свидетельствуя о существовании на поверхности двух типов кислотных центров. Логично предположить, что за первый пик ответственны льюисовские кислотные центры, за второй – бренстедовские. Подтверждением являются результаты измерения pH изоэлектрического состояния (табл. 1): наблюдается смещение точки  $\text{pH}_{\text{изо}}$  в щелочную область с ростом  $x$ . В такой же последовательности уменьшается концентрация бренстедовских кислотных центров, рассчитанная по второму пику (табл. 2).

Зависимость общей концентрации кислотных центров (рассчитанной по первому и второму пикам) от состава системы InSb–ZnSe имеет экстремальный характер с максимумом при  $x = 0.05$  и минимумом при  $x = 0.1$  (рис. 4), т.е. твердые растворы указанных составов обладают соответственно наибольшей ( $1.06 \times 10^{-3}$  г-экв/г) и наименьшей ( $0.88 \times 10^{-3}$  г-экв/г) концентрацией кислотных центров.

Экспонирование образцов в атмосфере CO сопровождается исчезновением первого пика, смещением второго (соответственно исчезновением льюисовских кислотных центров) и снижением общей концентрации кислотных центров – наибольшим при  $x = 0.05$ , наименьшим при  $x = 0.1$  (рис. 3, 4, табл. 2).

Отмеченные явления можно объяснить, опираясь на предложенный ранее [4] механизм адсорбции оксида углерода на алмазоподобных полупроводниках. Согласно таковому, при контакте с поверхностью CO будет взаимодействовать преимущественно с льюисовскими кислотными центрами и лишь частично с бренстедовскими.

**Таблица 2.** Значения концентрации кислотных центров компонентов системы InSb–ZnSe в пиках 1 и 2, рассчитанные по результатам кондуктометрического титрования при экспонировании на воздухе

x	Количество титранта, мл		Кислотность ( $H \times 10^{-3}$ , г-экв/г)	
	1	2	1	2
0	0.30	1.40 (1.20)	0.18	0.84 (0.72)
0.05	0.36	1.40 (1.16)	0.22	0.84 (0.70)
0.1	0.10 (0.06)	1.36 (1.22)	0.06 (0.04)	0.82 (0.73)
0.15	0.18	1.32 (1.25)	0.11	0.79 (0.75)
0.3	0.20	1.28 (1.24)	0.12	0.77 (0.74)
1.0	0.20	0.86 (0.63)	0.12	0.52 (0.38)

Примечание. В скобках приведены значения, полученные при экспонировании в атмосфере CO.

Таким образом, химический состав исходной, экспонированной на воздухе поверхности компонентов системы InSb–ZnSe представлен преимущественно адсорбированными молекулами H<sub>2</sub>O, группами OH<sup>-</sup>, углеводородными соединениями и продуктами окисления поверхностных атомов. После вакуумной термической обработки в соответствующих режимах он приближается к стехиометрическому. Исходная поверхность обладает преимущественно кислыми свойствами с переходом в слабоосновные для ZnSe в ряду InSb → (InSb)<sub>x</sub>(ZnSe)<sub>1-x</sub> → ZnSe. На ней присутствуют два типа кислотных центров: льюисовские (координационно-ненасыщенные атомы) и брэнстедовские (адсорбированные молекулы H<sub>2</sub>O и группы OH<sup>-</sup>).

При изменении состава системы InSb–ZnSe значение pH изоэлектрического состояния плавно нарастает с увеличением содержания ZnSe, а общая концентрация кислотных центров изменяется экстремально с максимумом при 5 мол. % ZnSe и минимумом при 10 мол. % ZnSe. После экс-

понирования образцов в атмосфере CO исчезают льюисовские и частично сохраняются брэнстедовские кислотные центры. Соответственно значения pH<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.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.
2. Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 667.
3. Кировская И.А., Азарова О.П., Дубина О.Н., Шубенкова Е.Г. // Омский научный вестник. 2001. Вып. 14. С. 69.
4. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
5. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.
6. Кировская И.А., Буданова Е.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 667.
7. Кировская И.А. // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 920.
8. Кировская И.А., Буданова Е.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 10. С. 1840.
9. Кировская И.А., Данышина В.В., Хомич В.А., Никитина Н.В. Кислотно-основные свойства поверхности алмазоподобных соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, A<sup>I</sup>B<sup>VII</sup>. М., 1984. Деп. в ВИНТИ. 9 с. – № 367-В84.
10. Кировская И.А. Кинетика химических реакций. Омск: Изд-во ОмГТУ, 1994. 96 с.
11. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
 ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543:544

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ  
 НА КРЕМНЕЗЕМЕ ПОЛИМЕДЬОРГАНОСИЛОКСАНОВ

© 2003 г. Е. В. Власенко, М. М. Левицкий, С. Н. Ланин, И. Г. Тарханова, В. В. Смирнов

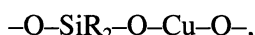
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

SNLanin@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 25.12.2002 г.

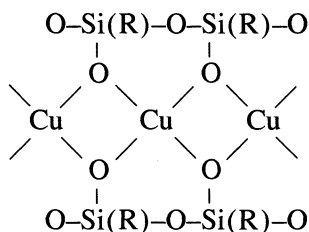
Газохроматографическим методом изучены адсорбционные свойства поверхности (обладающей каталитической активностью в ряде реакций конверсии галогенуглеводородов), полученной иммобилизацией полимедьорганосилоксанов (П) различного строения на предельно гидроксильированный силохром С-120. На изучаемых сорбентах определены термодинамические характеристики адсорбции – удерживаемые объемы ( $V_g$ ), стандартные изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ), дифференциальные теплоты сорбции ( $q$ ) и логарифмические индексы  $I$  молекул разной полярности. Оценены вклады в  $\Delta G^\circ$  и  $q$ , приходящиеся на метиленовую группу нормальных алканов. Установлено влияние строения П на изменение термодинамических характеристик адсорбции. Показана корреляция адсорбционных и каталитических свойств кремнеземов, иммобилизованных П. Наибольшей адсорбционной (так же как и каталитической) активностью обладает поверхность силохрома, модифицированного линейным П, в отличие от поверхности образца, иммобилизованного каркасным П.

Иммобилизованные на кремнеземе полимедьорганосилоксаны (П) обладают каталитической активностью в ряде реакций конверсии галогенуглеводородов [1–3]. В [4, 5] показано, что активность определяется строением металл-кремний-оксидной цепочки. Привитые к поверхности кремнезема соединения, содержащие линейные фрагменты:



где R – органический радикал, (тип А)

имеют высокую активность, тогда как каталитические свойства соединений каркасного строения с двумерной сеткой типа Б



выражены слабо. Это различие было объяснено тем, что атом металла в каркасных структурах координационно-насыщен, и его взаимодействие с молекулами реагентов затруднено. Напротив, в П линейного строения атом меди формально имеет координационное число 2 и должен легко координировать даже инертные органические молекулы. В действительности, в линейных П координационная сфера металла может в условиях

каталитического процесса дополняться молекулами воды, растворителя и других веществ. Однако это, сравнительно слабое, связывание не должно создавать существенных препятствий катализу.

Представляло интерес сопоставить каталитическую активность иммобилизованных П различного строения с их адсорбционными свойствами. Если приведенное выше объяснение верно, каталитические и адсорбционные свойства катализаторов должны меняться при изменении структуры П симбатно. Проверка данного предположения, а, следовательно, и предложенной гипотезы о причинах различий в каталитической активности, проведена в настоящей работе с использованием метода инверсионной газовой хроматографии [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические измерения проводили на хроматографе “Цвет-100” с пламенно-ионизационным детектором и стеклянными колонками длиной 70 и диаметром 0.25 см, газ-носитель – азот. Пробы тестовых сорбатов вводили в виде паро-воздушной смеси. Форма хроматографических пиков сорбатов была близка к симметричной, и время удерживания в пределах ошибки измерений не зависело от величины вводимой пробы.

В качестве исходной экспериментальной характеристики определяли времена удерживания тестовых сорбатов на колонках, наполненных исследуемыми катализаторами, полученными нанесением П на предельно гидроксильированный силохром С-120. Для сравнения исследовали также

хроматографическое поведение исходного силохрома (I) и носителя, модифицированного не содержащим металла полифенилсилоксаном (II) со структурным фрагментом  $-\text{Si}-\text{OSi}(\text{Ph})-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$



Из времен удерживания известными способами [7, 8] рассчитывали удельные удерживаемые объемы и стандартные изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ), из температурной зависимости – дифференциальные теплоты адсорбции ( $q$ ). Хроматографическое поведение исследуемых веществ характеризовали также логарифмическими индексами удерживания Ковача [9]. Точность определения времен удерживания составляла  $\pm 0.3\%$ , энергий и теплот адсорбции  $\pm 4$  кДж/моль.

Прививку (9%) каркасного (сорбент III) и линейного II (IV) и модельного кремнийорганического олигомера – полифенилсилоксана – осуществляли по той же методике, что и в [1–5]. Образцы III и IV в точности соответствуют типичным катализаторам, исследованным в работах [1–5], содержание меди 2.3 и 0.47 мас. % соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью выявления вклада различных факторов в адсорбционные свойства иммобилизованных II и модельных объектов исследовали хроматографическое поведение соединений, резко различающихся по свойствам – от неполярных *n*-алканов до высокополярных ацетона и нитрометана. Особое место занимает триэтиламин. Будучи веществом средней полярности, он в то же время образует прочные комплексы с соединениями меди, и может служить тестовым соединением для оценки вклада металла в адсорбционные свойства образца.

Исследование парафинов важно для характеристики неспецифических взаимодействий сорбатов с исследуемыми катализаторами. Изменения энергии Гиббса при сорбции *n*-парафинов вместе с данными по ряду других сорбатов представлены в табл. 1. Полученные для парафинов значения хорошо описываются корреляционным уравнением

$$-\Delta G^\circ = a + bn_c, \quad (1)$$

где  $n_c$  – число метиленовых групп в молекуле *n*-алкана. Значения коэффициентов в уравнении (1) представлены в табл. 2. Как видно из табл. 1 и 2, все модифицированные сорбенты удерживают *n*-алканы сильнее, нежели исходный силохром. Это можно объяснить образованием на поверхности носителя органосилоксанового слоя, близкого по свойствам к слоям неполярных силоксановых хроматографических фаз, широко используемых в газожидкостной хроматографии для разделения неполярных веществ. Рост абсолютной величины энергии Гиббса адсорбции на иммобилизованных образцах по сравнению с исход-

**Таблица 1.** Изменения дифференциальной энергии Гиббса ( $-\Delta G^\circ$ , кДж/моль, 373 К) сорбатов при адсорбции на сорбентах I–IV

Сорбаты	I	II	III	IV
<i>n</i> -Гексан	7.44	7.74	12.02	7.58
<i>n</i> -Гептан	9.62	11.28	14.52	9.69
<i>n</i> -Октан	12.02	12.71	17.61	12.16
<i>n</i> -Нонан	14.29	15.27	20.32	14.30
<i>n</i> -Декан	15.94	17.38	24.55	16.47
Бензол	10.0	18.26	14.16	–
Диэтиловый эфир	18.07	22.84	16.85	16.40
Метилэтилкетон	21.03	26.12	15.58	19.45

**Таблица 2.** Значения параметров корреляционного уравнения (1) и коэффициента корреляции  $R$  для гомологического ряда *n*-алканов на исследуемых сорбентах (373 К)

Параметр	I	II	III	IV
$a$	–6.37	–7.27	–5.73	–7.27
$b$	2.30	2.50	2.90	2.24
$R$	0.9962	0.9999	0.9986	0.9994

ным силохромом объясняется увеличением вклада дисперсионного взаимодействия при насыщении поверхности легко поляризуемыми фенильными группами. Обращает на себя внимание резкое различие свойств образцов, содержащих каркасные и линейные фрагменты (III, IV) – в случае IV выигрыш в энергии Гиббса адсорбции по сравнению с чистым носителем минимален, а ее прирост в расчете на одну метиленовую группу при увеличении длины цепи *n*-алкана даже меньше, чем в случае силохрома. Видимо, оба исходных II примерно в одинаковой степени блокируют адсорбционные центры поверхности носителя, но в случае линейного соединения вследствие скручивания длинных цепей часть фенильных групп не участвует во взаимодействии с метиленовыми группами сорбата.

Полученные из температурной зависимости  $\ln V_g = f(1/T)$  теплоты адсорбции представлены в табл. 3 вместе с литературными данными по теплотам сорбции на неполярных сорбентах – полимерном хромосорбе-101 [10] и углеродном сорбенте ГТС [11]. Данные табл. 1–3 позволяют выявить особенности сорбции на иммобилизованных II. На описанных в литературе неполярных сорбентах адсорбция кислородсодержащих соединений средней полярности и *n*-алканов характеризуется близкими энергиями Гиббса и теплотами. Для наглядности полярность поверхности характеризовали величиной  $P$  – отношением теплот адсорбции полярных сорбатов, содержащих пять тяжелых атомов, и *n*-пентана. Для указанных выше классических неполярных адсор-

**Таблица 3.** Теплоты адсорбции ( $q$ , кДж/моль) веществ разной полярности на сорбентах I–IV Хромосорбе 101 и ГТС

Сорбат	I	II	III	IV	Хромосорб-101	ГТС
<i>n</i> -Пентан	27	35	43	34	43	33.5
<i>n</i> -Гексан	31	44	47	39	49	38.4
<i>n</i> -Гептан	36	52	52	44	56	44.0
<i>n</i> -Октан	41	60	56	48	62	49.4
Бензол	39	55	51	49	45	36.2
Диэтиловый эфир	60	62	65	65	47	32
Метилэтилкетон	65	65	58	57	47	33

**Таблица 4.** Значения параметров корреляционного уравнения (2) и коэффициента корреляции  $R$  для гомологического ряда *n*-алканов на сорбентах разной природы

Параметр	I	II	III	IV	Хромосорб-101	ГТС
$a_1$	3.2	-6.2	20.3	10.7	10.9	-
$b_1$	4.7	8.3	4.5	4.7	6.4	5.4
$R$	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	-

бентов значение  $P$  находится в пределах от 1 до 1.1. В случае силохрома, поверхность которого не склонна к сильным дисперсионным взаимодействиям, но содержит полярные гидроксильные группы, диэтиловый эфир и метилэтилкетон удерживаются на поверхности значительно сильнее, чем парафины и бензол; величины  $P$  составляют 2.2 и 2.4 соответственно.

Силохром, модифицированный не содержащим металла фенилсилоксаном, удерживает углеводороды сильнее, чем исходный. Теплоты же адсорбции полярных сорбатов приблизительно те же, что и у *n*-алканов  $C_7$ – $C_8$ , т.е. по сравнению с силохромом избирательность к кислородсодержащим полярным сорбатам несколько снижена. Соответствующие этой селективности величины  $P$  равны 1.9 и 1.7. Такую промежуточную избирательность можно объяснить неполной блокировкой гидроксильных групп при иммобилизации полифенилсилоксана. Адсорбция на катализаторах III и IV, полученных на базе II, происходит по-разному. Полученный из каркасного II катализатор III удерживает полярные сорбаты лишь ненамного прочнее, чем неполярные фазы, избирательность к которым низка ( $P = 1.5$  и  $1.3$ ). Для сорбента IV, содержащего линейные цепочки, характерна более сильная сорбция полярных соединений. Различия между теплотами адсорбции для них и для *n*-алканов лишь чуть меньше, чем для гидроксильированного кремнезема; как и в случае II, значения  $P = 1.9$  и  $1.7$ .

Формальное сходство адсорбционных свойств катализатора IV и силохрома еще более наглядно видно из рассмотрения коэффициентов корреля-

ционного уравнения для теплот адсорбции *n*-парафинов, аналогичного уравнению (1):

$$q = a_1 + b_1 n_C, \quad (2)$$

приведенных в табл. 4. Видно, что вклад метиленовых групп в адсорбцию *n*-алканов на образце IV в точности такой же, как и на силохроме. У силохрома, модифицированного другими II, равно как и у типичных неполярных сорбентов, он выше.

Еще более четко специфика исследованных сорбентов может быть охарактеризована индексами удерживания  $I$ , поскольку они отражают различие во взаимодействии сорбента с исследуемым сорбатом и наиболее типичными неполярными веществами – *n*-парафинами с тем же числом атомов углерода. Соответствующие величины собраны в табл. 5. Для сравнения приведены индексы для типичной неполярной неподвижной фазы – OV-1 [12]. Данные табл. 5 позволяют разделить сорбенты на три группы. Индексы на силохроме, модифицированном не содержащим металла силиконом и на известной неполярной фазе OV-1 близки, индексы на иммобилизованном на силохроме каркасном II (III) меняются симпатно им, но несколько меньше по величине. Применительно к этой группе сорбентов можно говорить о неполярной или слабополярной поверхности, взаимодействие которой с сорбатами осуществляется преимущественно за счет дисперсионных взаимодействий.

На полярном сорбенте (силохроме) индексы слабополярных сорбатов (углеводородов, хлороформа) те же, что и у сорбентов первой группы, но индексы для кислородсодержащих соединений существенно превышают полученные на сорбентах первой группы. В этом проявляется вклад полярных поверхностных гидроксильных групп.



**Таблица 5.** Индексы удерживания сорбатов *I* на исследуемых сорбентах I–IV при 373 К и на неполярной фазе OV-1 при 403 К

Сорбаты	I	II	III	IV	OV-1
Бензол	738	721	690	723	670
Толуол	847	845	795	857	777
Хлороформ	628	633	628	640	611
Этанол	1002	853	876	975	–
Ацетон	1010	924	890	1065	505
Метилэтилкетон	1324	1030	970	1166	597
Диэтиловый эфир	1065	904	824	1007	495
Нитрометан	864	633	770	840	556
Триэтиламин	1600	1530	1420	1820	870

Примечание. Для триэтиламина измерения при 160°C, при повторных измерениях величина *I* на сорбенте IV падает до 1650.

то занимает иммобилизованный на силохроме линейный II (IV). Так же, как и на силохроме, на этом адсорбенте происходит избирательное удерживание полярных кислородсодержащих соединений. Различие проявляется на примере триэтиламина. Этот сорбат, являющийся тестом на участие в адсорбции ионов металла, удерживается на IV значительно сильнее, чем на силохроме, что указывает на определяющую роль меди в формировании адсорбционных свойств катализатора на основе линейного II.

Интересной особенностью системы IV является нестабильность индекса удерживания амина. Если при вводе первой пробы он составляет 1820, то при вводе последующих индекс монотонно снижается и стабилизируется на величине 1650. Заметим, что и это значение существенно выше, чем на силохроме и на катализаторе III, не говоря уже о неполярных сорбентах. Данный факт можно объяснить необратимой адсорбцией амина, блокирующего наиболее активные центры образца, к которым, вероятно, относятся координационно-ненасыщенные ионы металла в оптимальной для связывания донорного лиганда конфигурации. По-видимому, другая часть ионов металла связывает амин слабее (возможно вследствие стерических помех со стороны соседних цепочек), и на них адсорбция амина, хотя и сильна, но обратима.

Результаты работы демонстрируют четкую корреляцию адсорбционных и каталитических свойств иммобилизованных II. При адсорбции на системе IV четко видно участие ионов металла – система ведет себя как полярный сорбент, по полярности, несмотря на блокаду поверхностных гидроксильных, приближающийся к кремнезему. Более того, силохром, модифицированный линейным II (образец IV), наиболее эффективен в адсорбции триэтиламина – соединения, образующего прочные комплексы с производными меди. В то же время никаких признаков участия металла в сорбции на силохроме, модифицированном каркасным II (об-

разец III), не наблюдается – образец ведет себя как типичный слабополярный сорбент. Каталитические измерения [4, 5] показывают многократный рост активности при переходе от III к IV и вообще от каркасных II к линейным. По-видимому, способность иона металла к дополнительной координации является основным фактором, определяющим каталитическую активность II различного строения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32211 и № 00-15-32690) и ФЦП “Интеграция” (проект № ИО 588).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н., Голубева Е.Н. // Росс. хим. журн. 1998. Т. 42. С. 49.
2. Smirnov V.V., Zelikman V.M., Beletskaya I.P. et al. // Mendeleev Commun. 2000. P. 175.
3. Смирнов В.В., Невская С.М., Голубева Е.Н. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. С. 22.
4. Смирнов В.В., Левицкий М.М., Тарханова И.Г. // Росс. хим. журн. 2001. Т. 45. С. 75.
5. Смирнов В.В., Левицкий М.М., Тарханова И.Г. и др. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. С. 737.
6. Charms B., Leboda R. // J. Chromatogr. A. 2000. V. 886. P. 133.
7. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. С. 288.
8. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
9. Kovats E. // Helv. Chim. Acta. 1958. V. 41. P. 1915.
10. Gvozdevich T.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // Chromatographia. 1973. V. 6. P. 179.
11. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Наука, 1976. С. 384.
12. Gurevich K.B., Roshchina T.M., Shoniya N.K. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 254. № 1. P. 39.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ  
ИДЕАЛЬНОГО КАСКАДА ЭКСТРАКТОРОВ**

© 2003 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 30.12.2002 г.

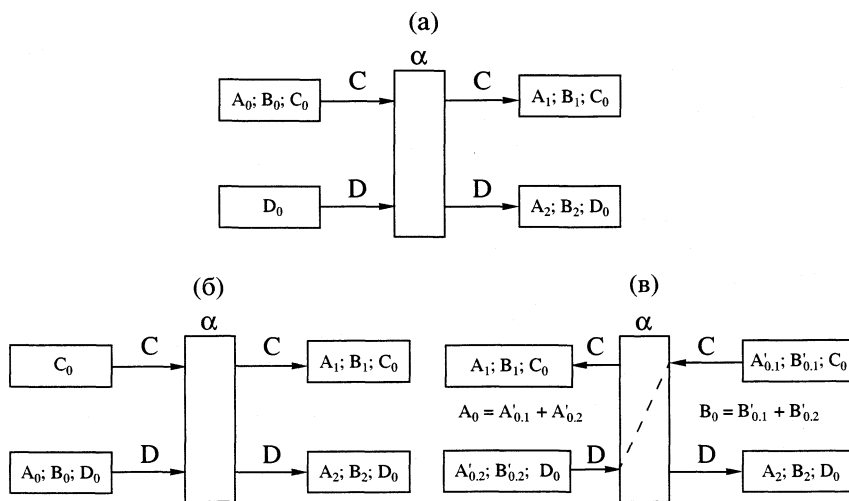
Проведен термодинамический анализ процесса разделения, осуществляемого в каскаде Крэга. Получены уравнения, определяющие приращение ценности перерабатываемого в экстракционной системе материала при симметричном разделении компонентов исходной бинарной смеси. Установлено соответствие между изменением энергии Гиббса двухфазной системы и ценностью перерабатываемого материала.

В общей теории разделения [1, 2] каскады, обладающие оптимальными свойствами, называют идеальными, а оптимальный процесс тонкого разделения характеризуют приращением ценности смеси, которое связывают с изменением энтропии при разделении смеси (приращением термодинамического потенциала разделения) и называют работой разделения. В экстракционных системах фракционирования оптимальный процесс реализуется, как известно [3], в условиях симметричного разделения. Интерпретация такого процесса с позиций общей теории разделения дана в [4–6]. Цель настоящей работы состоит в определении связи между изменением энергии Гиббса экстракционной системы и приращением ценности смеси при симметричном разделении двух растворенных соединений методом Крэга.

Экстракция по Крэгу является многостадийным процессом. Схема основного метода экстракции по Крэгу подробно описана в [3, 7]. При симме-

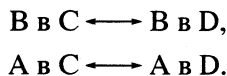
тричном разделении исходной эквимольярной бинарной смеси в количестве  $F$  моль и достаточно большом числе стадий  $n$  (циклов  $t$  [3]) пики разделяемых соединений описываются функцией нормального распределения, имеют одинаковую ширину и высоту [3, 7].

Изучим изменение энергии Гиббса и энтропии на ступенях каскада Крэга при экстракции в условиях независимого распределения компонентов А и В между двумя фазами. Варианты ступеней каскада Крэга показаны на рисунке. При использовании двух взаимонерастворимых экстрагентов С и D в количествах  $C_0$  и  $D_0$  молей обеспечивается на этих ступенях осуществления элементарного акта разделения, характеризуемого равновесным коэффициентом разделения  $\alpha$ , поэтому на каждой ступени, содержащей  $A_0$  моль одного из разделяемых компонентов и  $B_0$  моль другого, получают две фракции, различающиеся содержанием разделяемых компонентов ( $A_1, B_1$  молей – в одной



Ступени разделения в каскаде Крэга.

фракции и  $A_2, B_2$  молей – в другой). Процесс распределения разделяемых компонентов между фазами С и D представим в виде двух параллельно протекающих реакций [8–10] следующего вида:



В соответствии с данными [8] энергия Гиббса системы равна

$$G = B_C \mu_B^C + C_0 \mu_C^C + B_D \mu_B^D + D_0 \mu_D^D + A_C \mu_A^C + A_D \mu_A^D,$$

где количества молей разделяемых компонентов при любой глубине протекания реакций [8, 11] связаны уравнениями

$$B_C + B_D = B_0, \quad A_C + A_D = A_0,$$

а химические потенциалы для идеальных разбавленных растворов [8, 12] даются уравнениями Гиббса [12]

$$\mu_B^C = \mu_B^{\ominus, C} + RT \ln(B_C/C_0),$$

$$\mu_B^D = \mu_B^{\ominus, D} + RT \ln(B_D/D_0),$$

$$\mu_A^C = \mu_A^{\ominus, C} + RT \ln(A_C/C_0),$$

$$\mu_A^D = \mu_A^{\ominus, D} + RT \ln(A_D/D_0),$$

$$\mu_C^C = \mu_C^{0, C} + RT \ln \left[ 1 / \left( 1 + \frac{B_C + A_C}{C_0} \right) \right] =$$

$$= \mu_C^{0, C} - [RT(B_C + A_C)/C_0],$$

$$\mu_D^D = \mu_D^{0, D} - [RT(B_D + A_D)/D_0].$$

Элементарный акт разделения будем характеризовать параметрами

$$\alpha = \frac{(B_1/B_0)}{(A_1/A_0)} \Big/ \frac{(1 - B_1/B_0)}{(1 - A_1/A_0)} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2}, \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}$$

и уравнениями

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1), \quad B_2/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1), \quad A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1).$$

Представим, что разделяемая исходная смесь содержит некоторый воображаемый компонент  $O$  и для экстракционной системы справедливы также уравнения

$$K_O = (K_A K_B)^{1/2},$$

$$K_B/K_O = K_O/K_A = (K_B/K_A)^{1/2} = \alpha^{1/2}.$$

Здесь  $K_A$  и  $K_B$  – независимые константы распределения, определяемые уравнениями

$$K_A = (A_1/V_C)/(A_2/V_D), \quad K_B = (B_1/V_C)/(B_2/V_D),$$

где  $V_C$  и  $V_D$  – объемы фаз С и D на каждой ступени. Для факторов экстракции соответственно имеем

$$(V_C/V_D)K_O = k_O = (V_C/V_D)(K_A K_B)^{1/2} = (k_A k_B)^{1/2},$$

где

$$k_B = B_1/B_2, \quad k_O = O_1/O_2, \quad k_A = A_1/A_2.$$

Тогда

$$B_1/B_0 = k_O \alpha^{1/2} / (1 + k_O \alpha^{1/2}), \quad B_2/B_0 = 1 / (1 + k_O \alpha^{1/2}),$$

$$A_1/A_0 = k_O / (\alpha^{1/2} + k_O), \quad A_2/A_0 = \alpha^{1/2} / (\alpha^{1/2} + k_O),$$

$$\alpha = k_B/k_A, \quad \beta = \alpha^{1/2} (\alpha^{1/2} + k_O) / (1 + k_O \alpha^{1/2}).$$

Полагая  $\alpha = 1$  и принимая  $O_1/O_2 = C_0/D_0$  (т.е.  $K_O^* = (O_1/C_0)/(O_2/D_0) = (K_A^* K_B^*)^{1/2} = \left[ \left( \frac{A_1/A_2}{C_0/D_0} \right) \left( \frac{B_1/B_2}{C_0/D_0} \right) \right]^{1/2} = 1$ ), получим

$$B_1 = B_{01}, \quad B_2 = B_{02}, \quad A_1 = A_{01}, \quad A_2 = A_{02},$$

$$k_O = C_0/D_0 = O_1/O_2 = B_{01}/B_{02} =$$

$$= A_{01}/A_{02} = (A_{01} + B_{01}) / (A_{02} + B_{02}),$$

$$A_{01}/(A_{01} + B_{01}) = A_{02}/(A_{02} + B_{02}) = A_0/(A_0 + B_0),$$

$$B_{01}/(A_{01} + B_{01}) = B_{02}/(A_{02} + B_{02}) = B_0/(A_0 + B_0),$$

$$C_0/(C_0 + D_0) = B_{01}/B_0 = A_{01}/A_0 =$$

$$= (A_{01} + B_{01}) / (A_0 + B_0) = k_O / (1 + k_O),$$

$$D_0/(C_0 + D_0) = B_{02}/B_0 = A_{02}/A_0 =$$

$$= (A_{02} + B_{02}) / (A_0 + B_0) = 1 / (1 + k_O),$$

$$B_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0) = B_{02}/(A_{02} + B_{02} + D_0),$$

$$A_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0) = A_{02}/(A_{02} + B_{02} + D_0).$$

Отвечающая идеальному разбавленному раствору и значению  $\alpha = 1$  разница энергий Гиббса поступающей на ступень «а» смеси ( $B_C = B_0, A_C = A_0, G = G_H^1$ ) и полученных фракций ( $B_C = B_{01}, B_D = B_{02}, A_C = A_{01}, A_D = A_{02}, G = G_K^1$ ) следует из уравнения

$$\begin{aligned} G_H^1 - G_K^1 = \Delta G' = & B_{01} \mu_B^{\ominus, C} + A_{01} \mu_A^{\ominus, C} - B_{01} \mu_B^{\ominus, C} - \\ & - B_{02} \mu_B^{\ominus, D} - A_{01} \mu_A^{\ominus, C} - A_{02} \mu_A^{\ominus, D} - T \Delta S', \end{aligned}$$

где  $\Delta S'$  – соответствующая разница энтропий смешения, определяемая из уравнений

$$\Delta S' = R \left[ A_{01} \ln \frac{A_{01}}{A_{01} + B_{01} + C_0} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + B_{01} \ln \frac{B_{01}}{A_{01} + B_{01} + C_0} + C_0 \ln \frac{C_0}{A_{01} + B_{01} + C_0} + \\
& + A_{02} \ln \frac{A_{02}}{A_{02} + B_{02} + D_0} + B_{02} \ln \frac{B_{02}}{A_{02} + B_{02} + D_0} + \\
& + D_0 \ln \frac{D_0}{A_{02} + B_{02} + D_0} - A_0 \ln \frac{A_0}{A_0 + B_0 + C_0} - \\
& - B_0 \ln \frac{B_0}{A_0 + B_0 + C_0} - C_0 \ln \frac{C_0}{A_0 + B_0 + C_0} \Big] = \\
& = R[A_{01} \ln(A_{01}/C_0) + B_{01} \ln(B_{01}/C_0) + A_{02} \ln(A_{02}/D_0) \\
& + B_{02} \ln(B_{02}/D_0) - A_0 \ln(A_0/C_0) - B_0 \ln(B_0/C_0)].
\end{aligned}$$

При  $\alpha \neq 1$  уравнение, определяющее изменение свободной энергии, имеет вид

$$\begin{aligned}
\Delta G'' & = B_0 \mu_B^{\ominus, C} + A_0 \mu_A^{\ominus, C} - B_1 \mu_B^{\ominus, C} - \\
& - B_2 \mu_B^{\ominus, D} - A_1 \mu_A^{\ominus, C} - A_2 \mu_A^{\ominus, D} - T \Delta S'',
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
\Delta S'' & = R[A_1 \ln(A_1/C_0) + B_1 \ln(B_1/C_0) + A_2 \ln(A_2/D_0) + \\
& + B_2 \ln(B_2/D_0) - A_0 \ln(A_0/C_0) - B_0 \ln(B_0/C_0)].
\end{aligned}$$

Подобные уравнения можно написать и для ступени «б», а для ступени «в» с объединением промежуточных фракций [3] имеем

$$\begin{aligned}
\Delta G' & = B'_{01} \mu_B^{\ominus, C} + A'_{01} \mu_A^{\ominus, C} + B'_{02} \mu_B^{\ominus, D} + A'_{02} \mu_A^{\ominus, D} - \\
& - B_{01} \mu_B^{\ominus, C} - A_{01} \mu_A^{\ominus, C} - B_{02} \mu_B^{\ominus, D} - A_{02} \mu_A^{\ominus, D} - T \Delta S'
\end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned}
\Delta G''' & = B'_{01} \mu_B^{\ominus, C} + A'_{01} \mu_A^{\ominus, C} + B'_{02} \mu_B^{\ominus, D} + A'_{02} \mu_A^{\ominus, D} - \\
& - B_1 \mu_B^{\ominus, C} - A_1 \mu_A^{\ominus, C} - B_2 \mu_B^{\ominus, D} - A_2 \mu_A^{\ominus, D} - T \Delta S''',
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
\Delta S' & = R[A_{01} \ln(A_{01}/C_0) + B_{01} \ln(B_{01}/C_0) + \\
& + A_{02} \ln(A_{02}/D_0) + B_{02} \ln(B_{02}/D_0) - A'_{01} \ln(A'_{01}/C_0) - \\
& - B'_{01} \ln(B'_{01}/C_0) - A'_{02} \ln(A'_{02}/D_0) - B'_{02} \ln(B'_{02}/D_0)],
\end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned}
\Delta S''' & = R[A_1 \ln(A_1/C_0) + B_1 \ln(B_1/C_0) + \\
& + A_2 \ln(A_2/D_0) + B_2 \ln(B_2/D_0) - A'_{01} \ln(A'_{01}/C_0) - \\
& - B'_{01} \ln(B'_{01}/C_0) - A'_{02} \ln(A'_{02}/D_0) - B'_{02} \ln(B'_{02}/D_0)].
\end{aligned}$$

Для любой ступени каскада получим

$$\begin{aligned}
\Delta G'' - \Delta G' & = \Delta n_B (\mu_B^{\ominus, D} - \mu_B^{\ominus, C}) + \\
& + \Delta n_A (\mu_A^{\ominus, C} - \mu_A^{\ominus, D}) - T(\Delta S'' - \Delta S'),
\end{aligned}$$

где

$$\Delta n_B = B_1 - B_{01} = B_{02} - B_2 = B_0 \left( \frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1} - \frac{k_O}{1 + k_O} \right),$$

$$\Delta n_A = A_2 - A_{02} = A_{01} - A_1 = A_0 \left[ \frac{\alpha(\beta - 1)}{\beta(\alpha - 1)} - \frac{1}{1 + k_O} \right],$$

$$\Delta S'' - \Delta S' =$$

$$\begin{aligned}
& = R \left\{ B_0 \left[ \frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{C_0/(C_0 + D_0)} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{D_0/(C_0 + D_0)} \right] + \right. \\
& \left. + A_0 \left[ \frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{C_0/(C_0 + D_0)} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/B_0}{D_0/(C_0 + D_0)} \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Соответствующие равновесию термодинамические соотношения имеют вид [8]

$$\begin{aligned}
\mu_B^{\ominus, C} + RT \ln(B_1/C_0) & = \mu_B^{\ominus, D} + RT \ln(B_2/D_0), \\
\mu_A^{\ominus, C} + RT \ln(A_1/C_0) & = \mu_A^{\ominus, D} + RT \ln(A_2/D_0).
\end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}
\mu_B^{\ominus, D} - \mu_B^{\ominus, C} & = RT \ln \left( \frac{B_1/C_0}{B_2/D_0} \right) = RT \ln K_B^*, \\
\mu_A^{\ominus, C} - \mu_A^{\ominus, D} & = RT \ln \left( \frac{A_2/D_0}{A_1/C_0} \right) = -RT \ln K_A^*
\end{aligned}$$

и

$$-\Delta(\Delta G^{\ominus}) = RT \ln \alpha \equiv \Delta Q,$$

где  $\Delta(\Delta G^{\ominus})$  – разность изменения стандартной энергии Гиббса при фазовом переходе [8],  $\Delta Q$  – соответствующая разность тепловых эффектов химических реакций [9]. Следовательно

$$\Delta G'' - \Delta G' =$$

$$= \Delta n_B RT \ln K_B^* - \Delta n_A RT \ln K_A^* - T(\Delta S'' - \Delta S').$$

По данным [3, 6] наилучшие результаты получают в условиях симметричного разделения, когда выполняются равенства

$$V_C/V_D = 1/(K_B K_A)^{1/2} = \lambda_0.$$

Оптимальному значению  $\lambda_0$  отвечают уравнения

$$C_0/D_0 = 1/(K_B^* K_A^*)^{1/2} = 1/K_O^* = \lambda_0^* = 1,$$

$$k_O = \lambda_0 K_O = \lambda_0^* K_O^* = (k_B k_A)^{1/2} = 1,$$

$$\beta = \alpha^{1/2},$$

$$1 - \varepsilon_{\text{равн}} = B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$\varepsilon_{\text{равн}} = A_2/A_0 = B_1/B_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$C_0/(C_0 + D_0) = D_0/(C_0 + D_0) = 0.5,$$

где  $\varepsilon$  характеризует степень (или глубину) протекания реакций [8, 11, 13], а связь  $\beta = \alpha^{1/2}$  является основным условием построения идеального каскада [1, 2]. Этой связи отвечают равенства

$$\frac{A'_{01}}{A'_{01} + B'_{01}} = \frac{A'_{02}}{A'_{02} + B'_{02}} = \frac{A_0}{A_0 + B_0} =$$

$$= \frac{A_{01}}{A_{01} + B_{01}} = \frac{A_{02}}{A_{02} + B_{02}},$$

$$\frac{B'_{01}}{A'_{01} + B'_{01}} = \frac{B'_{02}}{A'_{02} + B'_{02}} = \frac{B_0}{A_0 + B_0} =$$

$$= \frac{B_{01}}{A_{01} + B_{01}} = \frac{B_{02}}{A_{02} + B_{02}}.$$

С учетом записанных соотношений и равенства  $K_B^* = 1/K_A^* = \alpha^{1/2}$  получим уравнение

$$\Delta G'' - \Delta G' = (\Delta n_B + \Delta n_A)RT \ln \alpha^{1/2} - T(\Delta S'' - \Delta S'),$$

где

$$\Delta S'' - \Delta S' = R(A_0 + B_0) \times \left[ \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right].$$

Полагая

$$\ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} = \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - 1, \quad \ln \frac{\alpha^{1/2} + 1}{2} = \frac{\alpha^{1/2} + 1}{2} - 1,$$

для любой ступени идеального каскада экстракторов имеем

$$\Delta S'' - \Delta S' = \Delta S_{\text{см}, \alpha} = R \frac{A_0 + B_0 \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

При  $\beta = \alpha^{1/2}$  и  $k_0 = 1$  получим

$$\Delta n_B = \frac{B_0 \alpha^{1/2} - 1}{2 \alpha^{1/2} + 1}, \quad \Delta n_A = \frac{A_0 \alpha^{1/2} - 1}{2 \alpha^{1/2} + 1}.$$

Следовательно

$$\Delta G'' - \Delta G' = RT \frac{A_0 + B_0 \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= \frac{RT}{4} \left\{ B_0 \left[ \frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{A_2/A_0} \right] + A_0 \left[ \frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{B_1/B_0} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{B_2/B_0} \right] \right\},$$

а, учитывая данные [4–6], для любой стадии или цикла разделения исходной смеси соответственно найдем

$$\frac{\Delta G'' - \Delta G'}{F} = \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = 2RT \frac{\mathcal{R}^2}{t},$$

где  $\mathcal{R}$  – разрешение пиков распределения при разделении двух растворенных соединений методом Крэга [6, 7]. В [6] показано, что величина  $\mathcal{R}^2/t$  достигает своего максимального значения в условиях симметричного разделения и является критерием оптимизации процесса разделения, осуществляемого в каскаде. Для каскада в целом получим

$$\sum_1^{n=t} (\Delta G'' - \Delta G') = Ft \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = 2RTF \mathcal{R}^2 = F \frac{N+1}{2} \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2},$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура и  $N$  – число ступеней разделения в противоточном многоступенчатом каскаде с центральной подачей смеси [3, 14].

Полученные термодинамические уравнения определяют приращение ценности смеси в экстракционных системах при симметричном разделении компонентов исходной бинарной смеси и устанавли-

ливают связь между критерием  $\frac{\mathcal{R}^2}{t}$  и функцией

ценности, которая (по данным [1, 2, 14]) является мерой удельной работы разделения и используется при сравнительной оценке эффективности методов тонкого разделения. Отметим, что установленное в [15] сходство между хроматографией и методом Крэга позволяет распространить полученные результаты термодинамического анализа и на область хроматографии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 176, 231.
2. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. С. 72, 167.
3. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 404.
4. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.

5. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1708.
6. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1289.
7. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. 2. М.: Химия, 1978. С. 504, 531.
8. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 86, 94, 118, 222.
9. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 18.
10. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2053.
11. Даниэлс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978. С. 149.
12. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1979. С. 358, 360.
13. Герасимов Я.И., Дервинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. 1. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1963. С. 270.
14. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забоклицкий М.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
15. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 2053.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ  
СОРБЦИИ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2003 г. Л. А. Онучак\*, С. Ю. Кудряшов\*, В. А. Даванков\*\*

\*Самарский государственный университет

\*\*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва  
Поступила в редакцию 28.01.2003 г.

Проведено сопоставление статической и динамической (хроматографической) систем в условиях, соответствующих идеальной распределительной газожидкостной хроматографии. Дано обоснование расчета термодинамических характеристик сорбции из хроматографических данных. Уточнены стандартные условия и способ выражения константы межфазового распределения сорбата в системе жидкость–газ, при которых указанные термодинамические функции могут быть использованы для расчета парциальных (избыточных) характеристик сорбата в растворе.

Одной из основных проблем при расчете стандартных термодинамических функций сорбции в газожидкостной хроматографии (ГЖХ), наряду с общей для классической термодинамики проблемой «равновесность – неравновесность», является выбор константы, описывающей сорбционное перераспределение сорбата в системе нелетучая жидкость–газ, так как от этого выбора зависят величины стандартных энергии Гиббса, энтальпии, энтропии и их физический смысл. Если физико-химический подход, развитый в работах А.В. Киселева, Д.П. Пошкуса, А.А. Лопаткина и др. [1–3] для расчета термодинамических характеристик адсорбции из хроматографических данных, нашел широкое применение, то в случае распределительной газожидкостной хроматографии не существует общепринятых способов обработки экспериментальных данных для получения корректных термодинамических характеристик распределения и сорбции. В первой из хроматографических работ [4], в которой метод ГЖХ был применен для изучения термодинамических характеристик сорбции, в качестве константы использовалась константа распределения  $K_c$ , приведенная к 0°C. В работах [5, 6] расчет проводился непосредственно на основе  $K_c = \lim_{c_{2,G} \rightarrow 0} (c_{2,L}/c_{2,G})$ , где  $c_{2,L}$  и  $c_{2,G}$  – концентрации вещества в жидкой и газовой фазах соответственно (в молях на единицу объема); в [7] использована величина мольного удерживания  $V_{MM}$ . Согласно [8], при рассмотрении равновесия жидкость–газ для определения термодинамических функций сорбции следует использовать константу Генри (десорбции)  $K_H = \lim_{x_{2,L} \rightarrow 0} (p_2/x_{2,L})$ , где  $p_2$  и  $x_{2,L}$  – парциальное давление сорбата в газовой фазе и его мольная доля в нелетучем растворителе.

Ранее нами было показано [9–11], что рекомендуемое в современной хроматографической литературе приведение удельных объемов удерживания к стандартной температуре (0°C, 273.15 K) резко нарушает их связь с хроматографическим процессом в колонке, лишая их всякого физического смысла. Поэтому однозначная термодинамическая интерпретация объема удерживания в газовой хроматографии с идеальной сжимаемой подвижной фазой возможна только при температуре колонки  $T_c$  и среднем по длине колонки давлении газа-носителя  $\bar{p}$  [9]. При этом хроматографическая система с переменным (вдоль оси колонки) давлением и скоростью газа-носителя заменяется модельной изобарно-изотермической системой ( $\bar{p}, T_c = \text{const}$ ), к которой можно применять известные термодинамические соотношения [10]. В этом случае имеет место непосредственная связь удельного объема удерживания  $V_g^T$  сорбата с его константой распределения в системе жидкость–газ и константой Генри [11]:

$$V_g^T = \frac{K_c}{\rho_L} = \frac{RT_c}{K_H M_L}, \quad (1)$$

где  $\rho_L$  и  $M_L$  – плотность и молярная масса неподвижной жидкой фазы. Если  $V_g^T$  имеет размерность см<sup>3</sup>/г, а  $K_H$  выражена в атм, то  $R = 82.057 \text{ см}^3 \text{ атм моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .

Покажем, что для такой модельной системы для расчета стандартных термодинамических функций сорбции предпочтительнее использовать константу  $K_H$  (или обратную ей величину), так как рассчитанные на ее основе величины приобретают ясный физический смысл и могут совпадать (при правильной постановке хроматографического экспери-

мента) с полученными расчетными (термодинамическими) или экспериментальными (статическими) физико-химическими методами.

Константа Генри  $K_H$  как характеристика термодинамического равновесия сорбата в системе “бесконечно разбавленный жидкий раствор–идеальная газовая фаза”.

Рассматриваемая модельная статическая система содержит объемно поглощающий компонент 1 (неподвижная жидкая фаза), сорбирующийся компонент 2 (сорбат), присутствующий в очень малом количестве (область Генри) и равновесно распределенный между газовой и жидкой фазами и практически несорбирующийся компонент 3 (газ-носитель). При равновесии химический потенциал сорбата в двух фазах будет одинаковым:

$$\mu_{2,G} = \mu_{2,L} \quad (2)$$

Химический потенциал  $i$ -го компонента в смеси идеальных газов [12]:

$$\begin{aligned} \mu_{i,G} &= \mu_{i,G}^\circ(T, p) + RT \ln(p_i/p) = \\ &= \mu_{i,G}^\circ(T, p) + RT \ln x_{i,G}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $x_{i,G}$  и  $p_i$  – мольная доля и парциальное давление  $i$ -го компонента в смеси идеальных газов;  $\mu_{i,G}^\circ(T, p)$  – химический потенциал чистого  $i$ -го компонента, находящегося в стандартном состоянии. Согласно (3), стандартный химический потенциал компонента газовой смеси соответствует такой ситуации, когда газ в чистом (однокомпонентном) состоянии находится при температуре  $T$  и том же давлении  $p$ , при котором находится смесь газов, а процесс смешения чистых газов происходит в изобарно-изотермических условиях.

Химический потенциал сорбата в бесконечно разбавленном жидком растворе [12]:

$$\begin{aligned} \mu_{2,L} &= \mu_{2,L}^\circ(T, p) + RT \ln a_2 = \\ &= \mu_{2,L}^\circ(T, p) + RT \ln x_{2,L} + RT \ln \gamma_2, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $a_2 = \gamma_2 x_{2,L}$  – термодинамическая активность,  $\gamma_2 = p_2/p_2^\circ x_{2,L}$  – коэффициент активности сорбата в предельно разбавленном жидком растворе, который показывает отклонение от закона Рауля, причем  $\gamma_i \rightarrow 1$  при  $x_i \rightarrow 1$  ( $i = 1, 2$ ). Таким образом,  $\mu_{2,L}^\circ(T, p)$  – стандартный химический потенциал (стандартная молярная энергия Гиббса) чистого жидкого сорбата при температуре  $T$  и стандартном давлении в системе  $p$ . В общем случае коэффициент активности является неизвестной функцией состава раствора, температуры и общего давления в системе  $p$ .

Используя уравнения (3) и (4), получим

$$\begin{aligned} \mu_{2,G}^\circ(T, p) + RT \ln(p_2/p) &= \\ &= \mu_{2,L}^\circ(T, p) + RT \ln x_{2,L} + RT \ln \gamma_2. \end{aligned} \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что

$$\begin{aligned} RT \ln \left( \frac{x_{2,L}}{p_2/p} \right)_{x_{2,L} \rightarrow 0} &= \\ &= \mu_{2,G}^\circ(T, p) - \mu_{2,L}^\circ(T, p) - RT \ln \gamma_2^\infty. \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку  $p_2 = \gamma_2^\infty p_2^\circ x_{2,L} = K_H x_{2,L}$ , можно записать

$$\begin{aligned} -RT \ln(p/K_H) &= \\ &= \mu_{2,G}^\circ(T, p) - \mu_{2,L}^\circ(T, p) - RT \ln \gamma_2^\infty, \end{aligned} \quad (7)$$

где величина  $\lim_{x_{2,L} \rightarrow 0} \gamma_2 = \gamma_2^\infty$  в области предельного разбавления имеет определенное постоянное значение, не зависящее от концентрации [12].

Известно, что

$$RT \ln \gamma_2^\infty = \mu_{2,L}^{E,\infty} = \mu_{2,\text{реал}}^\infty - \mu_{2,\text{ид}}^\infty = \bar{G}_{2,L}^{E,\infty}, \quad (8)$$

где  $\bar{G}_{2,L}^{E,\infty}$  – избыточная парциальная энергия Гиббса сорбата, равная избыточному химическому потенциалу  $\mu_{2,L}^{E,\infty}$  сорбата в бесконечно разбавленном растворе [13]. Из уравнений (7) и (8) следует, что

$$\begin{aligned} -RT \ln(p/K_H) &= \\ &= \mu_{2,G}^\circ(T, p) - \mu_{2,L}^\circ(T, p) - \mu_{2,L}^{E,\infty}. \end{aligned} \quad (9)$$

Отношение  $p/K_H$  представляет собой величину, обратную безразмерной константе Генри десорбции, так как  $p$  – это стандартное давление [12]. Из уравнения (9) следует, что в общем случае константа Генри зависит не только от природы компонентов 1 и 2, но и от давления  $p$ . В хроматографической системе общее давление  $p$  принимается равным среднему давлению  $\bar{p}$ , создаваемому преимущественно компонентом 3 (несорбирующимся газом-носителем). Если хроматографический эксперимент проводят при  $\bar{p} \leq 3$  атм, то величина  $V_g^T$  и определяемая на ее основе константа Генри  $K_H$  практически не зависят от  $\bar{p}$  (в пределах погрешности эксперимента).

#### *Изменения термодинамических функций при сорбции из газовой фазы летучего растворимого вещества*

Снова рассмотрим модельную статическую систему. Пусть в начальном состоянии она состоит из  $n_1$  молей чистого жидкого сорбента, контактирующего с большим объемом ( $V_{3,G}$ ) несорбирующегося газа, и находящегося отдельно очень малого



количества  $n_2$  молей газообразного сорбата ( $n_2 \ll n_1$ ). Обе части системы находятся при температуре  $T$  и давлении  $p$ , которое сохраняется постоянным после снятия перегородки (рисунок).

В исходном состоянии энергия Гиббса системы

$$G_{\text{нач}} = n_1 \mu_{1,L}^{\circ} + n_2 \mu_{2,G} + n_3 \mu_{3,G}. \quad (10)$$

После снятия перегородки в конечном (равновесном) состоянии

$$G_{\text{кон}} = n_1 \mu_{1,L} + n'_{2,L} \mu_{2,L} + n'_{2,G} \mu_{2,G} + n_3 \mu_{3,G}, \quad (11)$$

$$n_2 = n'_{2,G} + n'_{2,L}, \quad (12)$$

где  $n'_{2,L}$  и  $n'_{2,G}$  – количество молей сорбата в жидкой и газовой фазах при равновесии. Интегральное изменение энергии Гиббса

$$\begin{aligned} \Delta G_{p,T} &= G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \\ &= n_1 (\mu_{1,L} - \mu_{1,L}^{\circ}) + n'_{2,L} \mu_{2,L} + n'_{2,G} \mu_{2,G} - n_2 \mu_{2,G}. \end{aligned} \quad (13)$$

С учетом уравнения (12) имеем

$$\begin{aligned} \Delta G_{p,T} &= n_1 (\mu_{1,L} - \mu_{1,L}^{\circ}) + n'_{2,L} \mu_{2,L} - n'_{2,L} \mu_{2,G} = \\ &= n_1 (\mu_{1,L} - \mu_{1,L}^{\circ}) + n'_{2,L} (\mu_{2,L} - \mu_{2,G}). \end{aligned} \quad (14)$$

Поскольку в области предельно разбавленного раствора величина  $\mu_{1,L} - \mu_{1,L}^{\circ}$  бесконечно мала, то

$$\Delta G_{p,T} \approx n'_{2,L} (\mu_{2,L} - \mu_{2,G}). \quad (15)$$

С учетом уравнений (3) и (4) изменение энергии Гиббса в расчете на 1 моль сорбированного при  $p, T = \text{const}$  вещества равно

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{p,T} &= \mu_{2,L} - \mu_{2,G} = [\mu_{2,L}^{\circ} + RT \ln a_2] - \\ &- [\mu_{2,G}^{\circ} + RT \ln (p_2/p)]. \end{aligned} \quad (16)$$

Для предельно разбавленного раствора с учетом уравнения (7) получим

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{p,T} &= (\mu_{2,L}^{\circ} - \mu_{2,G}^{\circ} + RT \ln \gamma_2^{\infty}) + RT \ln \left( \frac{x_{2,L}}{p_2/p} \right) = \\ &= -RT \ln \left( \frac{p}{K_H} \right) + RT \ln \left( \frac{x_{2,L}}{p_2/p} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Стандартное изменение энергии Гиббса сорбции получается из уравнения (17) при условии стандартизации химических потенциалов. Согласно (3), стандартное состояние в газовой фазе соответствует чистому газообразному сорбату, находящемуся при температуре  $T$  и давлении  $p_2 = p$ . Выбор стандартного состояния в жидкой фазе диктуется уравнением (4):  $\gamma_2 \rightarrow 1$ , при  $x_{2,L} \rightarrow 1$ . В таком случае

$$\Delta_{\text{sp}} \bar{G}_{p,T}^{\circ} = -RT \ln (p/K_H), \quad (18)$$

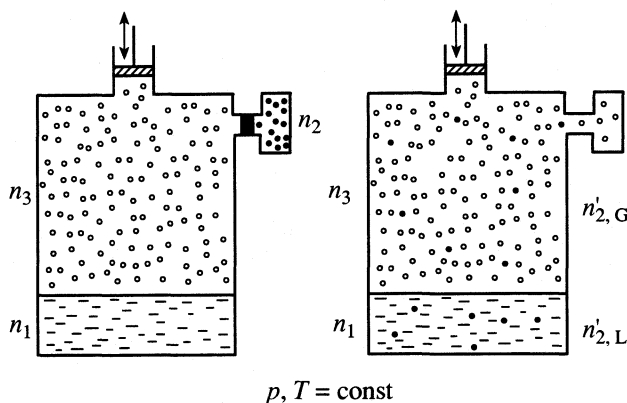


Схема модельной статической системы в исходном и равновесном состояниях после снятия перегородки.

где индекс “ $\circ$ ” означает, что рассчитываемое по уравнению (18) значение энергии Гиббса является стандартным, индекс “sp” характеризует направление прямого процесса (сорбция).

Стандартные молярные энтальпию и энтропию сорбции вещества можно определить из зависимостей

$$\Delta_{\text{sp}} \bar{H}_{p,T}^{\circ} = \left( \frac{\partial (\Delta_{\text{sp}} \bar{G}_{p,T}^{\circ} / T)}{\partial (1/T)} \right)_p = RT^2 \frac{d \ln (p/K_H)}{dT}, \quad (19)$$

$$\Delta_{\text{sp}} \bar{S}_{p,T}^{\circ} = - \left( \frac{\partial \Delta_{\text{sp}} \bar{G}_{p,T}^{\circ}}{\partial T} \right)_p = (\Delta_{\text{sp}} \bar{H}_{p,T}^{\circ} - \Delta_{\text{sp}} \bar{G}_{p,T}^{\circ}) / T. \quad (20)$$

В небольшом интервале температур зависимость  $\Delta_{\text{sp}} \bar{G}_{p,T}^{\circ} / T$  от  $1/T$  линейна, следовательно,

$$\ln (p/K_H) = - \frac{\Delta_{\text{sp}} \bar{H}_p^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{\text{sp}} \bar{S}_p^{\circ}}{R}, \quad (21)$$

где  $\Delta_{\text{sp}} \bar{H}_p^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{sp}} \bar{S}_p^{\circ}$  – средние значения стандартных молярных энтальпии и энтропии сорбции вещества в исследуемом температурном интервале. В приведенных выше уравнениях величина  $p$  представляет собой общее давление, которое в соответствии с уравнением (3) совпадает со стандартным давлением паров чистого газообразного сорбата в исходном состоянии (до снятия перегородки).

С учетом изложенного выше в модельной статической изобарно-изотермической системе стандартные энергия Гиббса  $\Delta_{\text{sp}} \bar{G}_{p,T}^{\circ}$ , энтальпия  $\Delta_{\text{sp}} \bar{H}_p^{\circ}$  и энтропия  $\Delta_{\text{sp}} \bar{S}_p^{\circ}$  характеризуют изменение соответствующих функций при переходе 1 моля чистого газообразного сорбата, находящегося в состоянии идеального газа при стандартном давлении  $p$ , в состояние предельно разбавленного раствора в жидком растворителе, что эквивалентно аналогичному переходу в хроматографической системе

при  $\bar{p}$ ,  $T_c = \text{const}$ . При физико-химических применениях ГЖХ, когда не ставится задача изучения влияния повышенного давления в колонке на фазовое перераспределение сорбата и межмолекулярные взаимодействия в жидком растворе, целесообразно принять  $p = \bar{p} = 1$  атм, так как большинство справочных термодинамических данных для газов и конденсированных фаз приводится именно при таком давлении. Это не противоречит условиям проведения традиционного хроматографического эксперимента, при которых среднее давление в колонке не превышает 1.5–2 атм, а константа Генри  $K_H \neq f(\bar{p})$ . Использование такого стандартного состояния в газовой фазе приводит к упрощению уравнений (18) и (21) и дает возможность использовать стандартные термодинамические функции сорбции, определенные из хроматографических данных, для изучения термодинамических характеристик растворов при стандартном давлении (1 атм).

При образовании реального двухкомпонентного жидкого раствора изменение энергии Гиббса при смешении чистых жидких компонентов в расчете на 1 моль образовавшегося раствора дается уравнением [13]:

$$\Delta_M \bar{G} = RT(x_{1,L} \ln a_1 + x_{2,L} \ln a_2) = RT(x_{1,L} \ln x_{1,L} + x_{2,L} \ln x_{2,L} + x_{1,L} \ln \gamma_1 + x_{2,L} \ln \gamma_2). \quad (22)$$

В предельно разбавленном растворе для растворителя выполняется закон Рауля ( $\gamma_1 \rightarrow 1$  при  $x_{1,L} \rightarrow 1$ ), а для растворенного вещества – закон Генри ( $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$  при  $x_{2,L} \rightarrow 0$ ). Тогда с использованием известного правила Лопиталья можно получить предельное значение энергии Гиббса смешения:

$$\lim_{\substack{x_2 \rightarrow 0 \\ x_1 \rightarrow 1}} \Delta_M \bar{G}_{p,T} = RT \lim_{\substack{x_2 \rightarrow 0 \\ x_1 \rightarrow 1}} (x_{1,L} \ln x_{1,L} + x_{2,L} \ln x_{2,L} + x_{1,L} \ln \gamma_1 + x_{2,L} \ln \gamma_2) = RT x_{2,L} \ln \gamma_2^\infty = RT \frac{n_2}{n_1 + n_2} \ln \gamma_2^\infty. \quad (23)$$

В расчете на суммарное число молей образовавшегося раствора ( $n_1 + n_2$ ) из уравнения (23) следует, что

$$\Delta_M \bar{G}_{p,T}^\infty = n_2 RT \ln \gamma_2^\infty. \quad (24)$$

Из сопоставления уравнений (8) и (24) при  $n_2 = 1$  моль получим

$$\Delta_M \bar{G}_{p,T}^\infty = \bar{G}_{2,L}^{E,\infty}. \quad (25)$$

Таким образом, избыточная парциальная энергия Гиббса сорбата в бесконечно разбавленном растворе совпадает с дифференциальной энерги-

ей Гиббса смешения 1 моля жидкого сорбата с бесконечно большим количеством жидкого растворителя при  $p, T = \text{const}$ . Аналогичное равенство существует также для энтальпии [14] и энтропии.

Для установления связи между стандартными и избыточными функциями процесс сорбции представим как трехстадийный, включающий изотермическое сжатие паров сорбата от давления  $p$  до давления насыщенного пара  $p_2^\circ$  при температуре  $T$  (стадия I), его конденсацию (стадия II) и смешение жидкого сорбата с большим количеством жидкой неподвижной фазы (стадия III). Поскольку  $\Delta \bar{G}_{II} = 0$ , то

$$\Delta_{sp} \bar{G}_{p,T}^\circ = \Delta \bar{G}_I + \Delta \bar{G}_{III} = RT \ln(p_2^\circ/p) + \Delta_M \bar{G}_{p,T}^\infty. \quad (26)$$

Из уравнений (7), (8) и (18) следует, что

$$\Delta_{sp} \bar{G}_{p,T}^\circ = \mu_{2,L}^\circ(T, p) - \mu_{2,G}^\circ(T, p) + \bar{G}_{2,L}^{E,\infty}. \quad (27)$$

Из условия равенства химических потенциалов сорбата в жидкой фазе (чистая жидкость) и в газовой фазе при давлении  $p_2^\circ$  получим

$$\mu_{2,L}^\circ(T, p) = \mu_{2,G}^\circ(T, p) = \mu_{2,G}^\circ + RT \ln(p_2^\circ/p) \quad (28)$$

или

$$\mu_{2,L}^\circ(T, p) - \mu_{2,G}^\circ(T, p) = RT \ln(p_2^\circ/p). \quad (29)$$

Подставляя эту разность стандартных химических потенциалов в уравнение (27), получим

$$\Delta_{sp} \bar{G}_{p,T}^\circ = RT \ln(p_2^\circ/p) + \bar{G}_{2,L}^{E,\infty}. \quad (30)$$

Легко видеть, что так как  $\bar{G}_{2,L}^{E,\infty} = \Delta_M \bar{G}_{p,T}^\infty$  (уравнение (25)), то уравнение (30) превращается в уравнение (26), полученное при рассмотрении процесса сорбции как трехстадийного.

Аналогично для стандартной энтальпии, поскольку энтальпия сжатия паров идеального газа  $\Delta \bar{H}_I = 0$ , имеем

$$\Delta_{sp} \bar{H}_{p,T}^\circ = \Delta \bar{H}_{II} + \Delta \bar{H}_{III} = \Delta_c \bar{H}_2 + \Delta_M \bar{H}_{p,T}^E, \quad (31)$$

где энтальпия конденсации сорбата равна (по модулю) энтальпии испарения при температуре исследования ( $\Delta_c \bar{H}_2 = \Delta_v - \bar{H}_2$ ), а энтальпия смешения равна избыточной парциальной энтальпии сорбата ( $\Delta_M \bar{H}_{p,T}^\infty = \bar{H}_{2,L}^{E,\infty}$  [14]).

Стандартное изменение энтропии сорбции

$$\Delta_{sp} \bar{S}_{p,T}^\circ = \Delta \bar{S}_I + \Delta \bar{S}_{II} + \Delta \bar{S}_{III} = -R \ln(p_2^\circ/p) + \Delta_c \bar{H}_2/T + \Delta_M \bar{S}_{p,T}^\infty, \quad (32)$$

где  $\Delta_M \bar{S}_{p,T}^\infty = \bar{S}_{2,L}^{E,\infty}$ .

Таким образом, стандартные термодинамические функции сорбции связаны с избыточными пар-

циальными энергией Гиббса, энтальпией и энтропией сорбата, которые по своему физическому смыслу представляют собой функции смешения для бесконечно разбавленного раствора ( $\Delta_M G_{p,T}^\infty$ ,  $\Delta_M H_{p,T}^\infty$ ,  $\Delta_M S_{p,T}^\infty$ ). Такое утверждение справедливо лишь в том случае, когда стандартные функции сорбции рассчитаны на основе константы  $p/K_H$  (или  $1/K_H$ , если  $p = 1$  атм) и ее температурной зависимости.

Из теории химического равновесия известно, что

$$\Delta \bar{G}^\circ = -RT \ln K_a, \quad (33)$$

где  $K_a$  – в общем случае какая-либо константа термодинамического равновесия. В рассматриваемой нами модельной системе  $K_a = p/K_H$ , и из уравнений (1) и (19) следует, что

$$\ln(p/K_H) = \ln V_g^T - \ln T + \ln(M_L/R), \quad (34)$$

$$\frac{d \ln(p/K_H)}{dT} = \frac{d \ln V_g^T}{dT} - \frac{1}{T}. \quad (35)$$

Подставляя (35) в (19), получим выражение для расчета энтальпии сорбции (теплоты процесса при  $p = \text{const}$ ) из хроматографических данных:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta_{sp} \bar{H}_{p,T}^\circ = RT^2 \frac{d \ln V_g^T}{dT} - RT = \\ &= -R \frac{d \ln V_g^T}{d(1/T)} - RT, \end{aligned} \quad (36)$$

Величина  $|Q_p|$  является аналогом изостерической теплоты адсорбции.

Если теплота сорбции рассчитывается на основании константы распределения ( $K_a = K_c$ ), то из уравнения (1) следует, что

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln V_g^T}{dT} + \frac{d \ln \rho_L}{dT} = \frac{d \ln V_g^T}{dT} + \frac{1}{\rho_L} \frac{d \rho_L}{dT}. \quad (37)$$

Следовательно, по аналогии с уравнением (19) для теплоты сорбции получим

$$\begin{aligned} Q_v &= RT^2 \frac{d \ln V_g^T}{dT} + \frac{RT^2 d \rho_L}{\rho_L dT} = \\ &= -R \frac{d \ln V_g^T}{d(1/T)} + \frac{RT^2 d \rho_L}{\rho_L dT}. \end{aligned} \quad (38)$$

Если в узком интервале температур пренебречь зависимостью плотности неподвижной жидкой фазы от температуры, то

$$Q_v = -R \frac{d \ln V_g^T}{d(1/T)}. \quad (39)$$

Из сопоставления уравнений (36) и (39) при  $d \rho_L / dT = 0$  следует

$$Q_p \cong Q_v - RT. \quad (40)$$

Уравнение (40) устанавливает связь между теплотами сорбции, определенными с использованием констант  $p/K_H$  и  $K_c$ . Анализ этих уравнений позволяет утверждать, что если для расчета теплоты сорбции используется коэффициент распределения, то определяемая величина соответствует выполнению в системе условия  $V = \text{const}$ , поэтому в частности на основании температурной зависимости  $\ln K_c - 1/T$  (или  $\ln V_g^T - 1/T$ ) рассчитывается теплота сорбции, равная дифференциальному изменению внутренней энергии  $\Delta_{sp} \bar{U}_v^\circ$ . Сопоставление энтропии сорбции, рассчитанной двумя способами, представляет собой достаточно сложную задачу как вследствие неопределенности выбора стандартных состояний в газовой и жидкой фазах, в частности стандартных молярных концентраций, так и проведения соответствующих выкладок с использованием молярной концентрации и молярного коэффициента активности для бесконечно разбавленного раствора.

Таким образом, преимуществами рассмотренного метода расчета стандартных термодинамических функций сорбции из хроматографических данных являются его термодинамическая обоснованность с точки зрения теории хроматографического процесса с газовой сжимаемой подвижной фазой, непосредственная связь полученных величин с известными термодинамическими характеристиками бесконечно разбавленных растворов, а также возможность распространения метода на системы с повышенным давлением в колонке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32587) и Федеральной целевой программы «Интеграция» (проект № ИО 588/918).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
3. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
4. Anderson J.R., Napier K.H. // Austral. J. Chem. 1957. V. 10. P. 250.
5. Desty D.H., Swanton W.T. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 5. P. 766.
6. Golovnya R.V., Arsenyev Yu.N. // Chromatographia. 1971. V. 4. № 2. P. 250.

7. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 283.
8. James M.R., Giddings J.C., Killer R.A. // J. Gas. Chromatogr. 1965. V. 3. № 1. P. 57.
9. Davankov V.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Arutunov Yu.I. // Chromatographia. 1999. V. 49. № 7/8. P. 449.
10. Даванков В.А., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И. // Журн. анал. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1783.
11. Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 937.
12. Полторац О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. школа, 1991. 319 с.
13. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 13–33.
14. Физическая химия. / Под ред. К.С. Краснова. М.: Высш. школа, 1995. Т. 1. С. 383.

## О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КВЕРЦЕТИНА С ИОНАМИ СЕРЕБРА В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ

© 2003 г. Е. М. Егорова, А. А. Ревина

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

Поступила в редакцию 17.12.2002 г.

Проведено спектрофотометрическое исследование взаимодействия природного пигмента кверцетина (Qr) с ионами серебра в водном растворе и в обратных мицеллах (в тройных системах  $H_2O$  – бис-(2-диоктил)сульфосукцинат натрия (АОТ) – изооктан) с целью выяснить ряд вопросов, существенных для понимания механизма формирования наночастиц. Выявлены основные различия во взаимодействии кверцетина с ионами  $Ag^+$  в водном и мицеллярном растворах, определены коэффициенты экстинкции кверцетина, комплекса  $Ag$ –Qr и наночастиц серебра, а также стехиометрия комплекса  $Ag$ –Qr в мицеллярном растворе. На основании полученных данных сделаны предположения относительно расположения молекулы Qr в обратной мицелле и влияния степени гидратации полярных головок АОТ на взаимодействие Qr с ионами серебра.

Взаимодействие природных пигментов из группы флавоноидов (кверцетин, морин, рутин и др.) с ионами металлов в водных растворах интенсивно изучается как для понимания роли этих веществ в физиологии высших растений [1, 2], так и для решения задач экспериментальной медицины (прежде всего, для выяснения механизмов их антиоксидантного и радиопротекторного действия [3–7]) и биотехнологии (например, при создании биосенсоров для определения концентрации ионов металлов в питьевых или промышленных водах [8, 9]). Установлено, в частности, что кверцетин и рутин способны образовывать прочные комплексы с ионами меди и железа, участвующими в процессах перекисного окисления липидов [3–5, 10].

Недавно была сделана попытка исследовать поведение кверцетина в другой системе – не в водном растворе, а в обратных мицеллах [11]. Изучалось взаимодействие кверцетина с наночастицами серебра, полученными методом радиационно-химического синтеза [12]. Изначально целью работы [11] было выяснение возможностей использования природного пигмента для модификации оптических свойств микрокластеров серебра, которые рассматриваются как перспективные объекты исследования для усовершенствования фотографического процесса [13]. В ходе работы было обнаружено, что в системе обратных мицелл взаимодействие кверцетина с ионами  $Ag^+$  приводит к образованию наночастиц серебра. Позднее таким же способом были получены наночастицы меди [14]. При этом кверцетин выступает одновременно в качестве хелатора и восстановителя: он образует комплекс с ионами металла, в котором эти ионы восстанавливаются до атомов. Затем комплекс диссоциирует с образованием ато-

ма металла и окисленного кверцетина; атомы и ионы металла агрегируют в ядрах мицелл с образованием наночастиц. Дальнейшие исследования показали, что подобными же свойствами обладает другой флавоноид (рутин). Было обнаружено также, что этим способом можно получать наночастицы и некоторых других металлов (цинка, железа).

Такие наночастицы стабильны на воздухе в мицеллярном растворе в течение длительного времени, что позволяет проводить систематические исследования их свойств и разрабатывать пути их практического применения [15–18]. Так, исследования оптических, адсорбционных и бактерицидных свойств наночастиц серебра привели к созданию новых жидкофазных [16] и твердых [17, 18] материалов с биоцидными свойствами, а исследования каталитических свойств наночастиц меди выявили хорошие перспективы их применения в качестве катализаторов изомеризации дихлорбутенов [17]. Таким образом, введение флавоноидов в обратно-мицеллярную систему позволило выявить их новые свойства и предложить метод синтеза металлических наночастиц, полезный для прикладных разработок в области нанотехнологий.

В то же время процессы с участием флавоноидов в системе обратных мицелл представляют интерес и для исследований фундаментальных аспектов функционирования живых систем. Так, обратные мицеллы активно используются в последние десятилетия как модельные системы для изучения механизмов биологических процессов. Хорошо известным примером такого рода являются исследования механизмов каталитической активности ферментов, образующие уже отдельную область науки – мицеллярную энзимологию

(например, [19]). Попытки такого рода с растительными пигментами, в том числе и с флавоноидами, насколько нам известно, ранее не предпринимались.

Между тем, очевидно, что биологическое действие этих веществ в растительных и животных тканях осуществляется в условиях, весьма отличных от тех, которые имеют место в молекулярных водных растворах *in vitro*. Это относится, в частности, и к взаимодействию флавоноидов с ионами металлов. Ярким свидетельством существенного влияния среды в данном случае является тот факт, что в молекулярных растворах образуются лишь комплексы, тогда как в обратно-мицеллярных системах формируются и наночастицы металлов. Можно полагать, что взаимодействие флавоноидов с ионами или наночастицами металлов в ядре обратной мицеллы, т.е. в среде, близкой по структуре и свойствам к внутренней среде клетки, будет полезной моделью для изучения механизмов взаимодействия флавоноидов и других биологически активных веществ с ионами или кластерами металлов в живом организме.

Для дальнейшего развития различных вариантов применения наночастиц, а также для углубления понимания молекулярных механизмов, лежащих в основе агрегации – дезагрегации ионов металлов в живом организме необходимо составить более детальное представление о процессах, протекающих при формировании наночастиц в обратно-мицеллярной системе в присутствии флавоноидов. Важно выяснить, в частности, каково строение системы флавоноид–обратная мицелла, где располагается молекула флавоноида, как изменяется ее структура (конформация) при изменении параметров системы (например, содержания воды), как и почему изменяются свойства и механизм действия молекулы флавоноида при переходе ее в мицеллярную систему, какие факторы наиболее существенны для образования комплекса флавоноид – ион металла и наночастиц, сколько ионов металла связывается в комплекс с молекулой флавоноида, каково соотношение концентраций комплекса и наночастиц в мицеллярном растворе на разных этапах формирования наночастиц, наконец, каков реальный выход наночастиц при данной концентрации введенной соли металла и как можно его повысить без снижения стабильности наночастиц.

В настоящей работе представлены результаты начального этапа исследований механизма взаимодействия кверцетина (Qr) с ионами серебра в мицеллярном растворе, позволяющие, по крайней мере, отчасти разрешить некоторые из поставленных выше вопросов. Работу проводили на тройных системах общего состава Qr – бис-(2-диоктил)сульфосукцинат натрия (АОТ) – изооктан или (Qr + Ag<sup>+</sup>)–АОТ–изооктан с различным со-

держанием воды. Использовали метод спектрофотометрии, который позволял следить за процессом взаимодействия и обладал достаточно высокой чувствительностью к изменениям концентраций реагентов. В некоторых экспериментах использовали также метод фотонной корреляционной спектроскопии для определения размеров частиц в мицеллярном растворе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления водного раствора соли серебра или фосфатного буфера использовали нитрат серебра (ос.ч.), одно- и двухзамещенный фосфат натрия (ч.д.а.) и деионизованную воду, полученную с помощью прибора “Водолей” (НПО “Химприбор”, Москва). Водные растворы кверцетина готовили путем введения раствора Qr в этаноле или изопропаноле в 100 мМ натрий-фосфатный буфер, pH 6.9. Для получения мицеллярных растворов кверцетина использовали АОТ (“Aldrich” или “Acros”), изооктан (ч.д.а.), и кверцетин (3,5,7,3'4'-пентагидроксифлавонол, “Merck”).

Стандартная методика приготовления мицеллярного раствора кверцетина подробно описана ранее [14, 20]. Вначале готовили 0.15 М раствор АОТ в изооктане, затем в нем солюбилизировали кверцетин, введенный в виде порошка. В настоящей работе для выяснения влияния степени гидратации АОТ (количества воды, связанной этим ПАВ), кроме стандартной процедуры применяли также модифицированные варианты, описанные ниже. Спиртовые растворы Qr вводили в раствор АОТ в изооктане до отношения концентраций спирта и АОТ, равного 3.7; также и водные растворы AgNO<sub>3</sub> разной концентрации вводили в мицеллярный раствор кверцетина до степени гидратации  $w = [H_2O]/[АОТ] = 3.7$ .

Измерения спектров оптического поглощения проводили на спектрофотометре Specord M-40 в кварцевой кювете толщиной 1 мм при комнатной температуре. В качестве раствора сравнения использовали 100 мМ натрий-фосфатный буфер или 0.15 М раствор АОТ в изооктане. Размеры частиц в мицеллярном растворе определяли с помощью лазерного спектрометра Coulter N4 MD (США). Принцип действия прибора и особенности применения его для анализа исследуемых нами растворов наночастиц подробно описаны в [20].

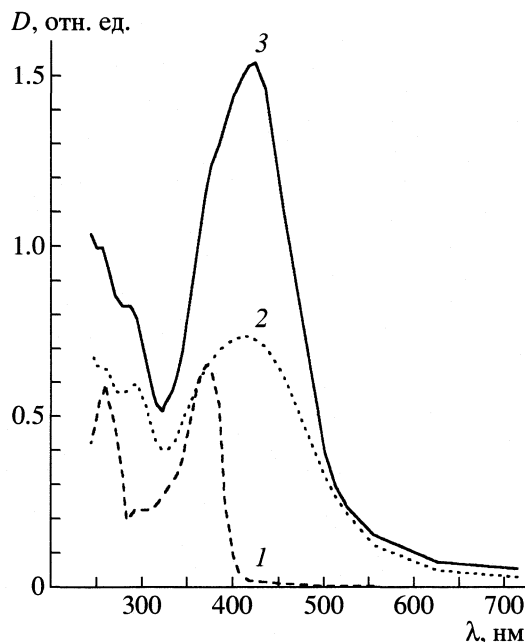
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения наночастиц Ag в мицеллярный раствор кверцетина вводится водный раствор AgNO<sub>3</sub> до концентрации серебра 3 мМ при степени гидратации 3.7 [14, 20]. После встряхивания в течение нескольких минут бесцветный раствор кверцетина приобретает интенсивную красно-коричневую окраску, а в спектре поглощения исче-

зают обе основные полосы Qr, и появляется полоса с максимумом поглощения в области 410–425 нм, которая постепенно растет, и в течение 2–4 суток формируется интенсивная полоса с максимумом при 417–425 нм, характерным для наночастиц серебра в мицеллярном растворе [21, 22]. Затем рост полосы (отражающий увеличение концентрации наночастиц в растворе) прекращается, и такое стационарное состояние сохраняется в течение, по крайней мере, нескольких месяцев.

Типичное изменение спектра поглощения мицеллярного раствора при формировании наночастиц серебра, а также спектр исходного раствора Qr показаны на рис. 1. Видно, что вскоре после введения раствора соли серебра появляется полоса наночастиц с  $\lambda_{\max} = 421\text{--}425$  нм. Кроме того, в спектре присутствует также вторая, более коротковолновая полоса с максимумом  $\sim 295$  нм (кривая 2). В процессе эволюции спектра со временем соотношение интенсивностей двух полос меняется в пользу полосы наночастиц; однако, и после установления стационарного состояния (кривая 3) в спектре вполне заметно “плечо” в области 295 нм, что указывает на присутствие одновременно с наночастицами серебра второго компонента со сравнимой по интенсивности полосой поглощения. Относительно происхождения полосы 295 нм было предположено [11], что она обусловлена образованием комплекса кверцетина с ионами серебра,<sup>1</sup> основанием для этого послужило подобие изменений спектров водного и мицеллярного растворов Qr при введении малых концентраций серебра, а также литературные данные об аналогичных изменениях спектра поглощения водного раствора дигидрокверцетина при образовании комплекса с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  ([3], стр. 22–24)<sup>2</sup>.

Пример изменений спектра поглощения водного и мицеллярного растворов с одинаковой концентрацией кверцетина ( $c^0(\text{Qr}) = 50$  мкМ) в результате его взаимодействия с ионами серебра показан на рис. 2. В водном растворе (рис. 2а) после введения  $\text{AgNO}_3$  наблюдается падение интен-



**Рис. 1.** Спектры оптического поглощения наночастиц серебра при стандартной процедуре биохимического синтеза; 1 – исходный мицеллярный раствор с концентрацией кверцетина  $c^0(\text{Qr}) = 200$  мкМ; 2 и 3 – формирование наночастиц соответственно через 15 мин и 4 дня после введения водного раствора  $\text{AgNO}_3$  в мицеллярный раствор Qr до концентрации  $c(\text{AgNO}_3) = 3$  мМ при степени гидратации  $w = 3.7$ .

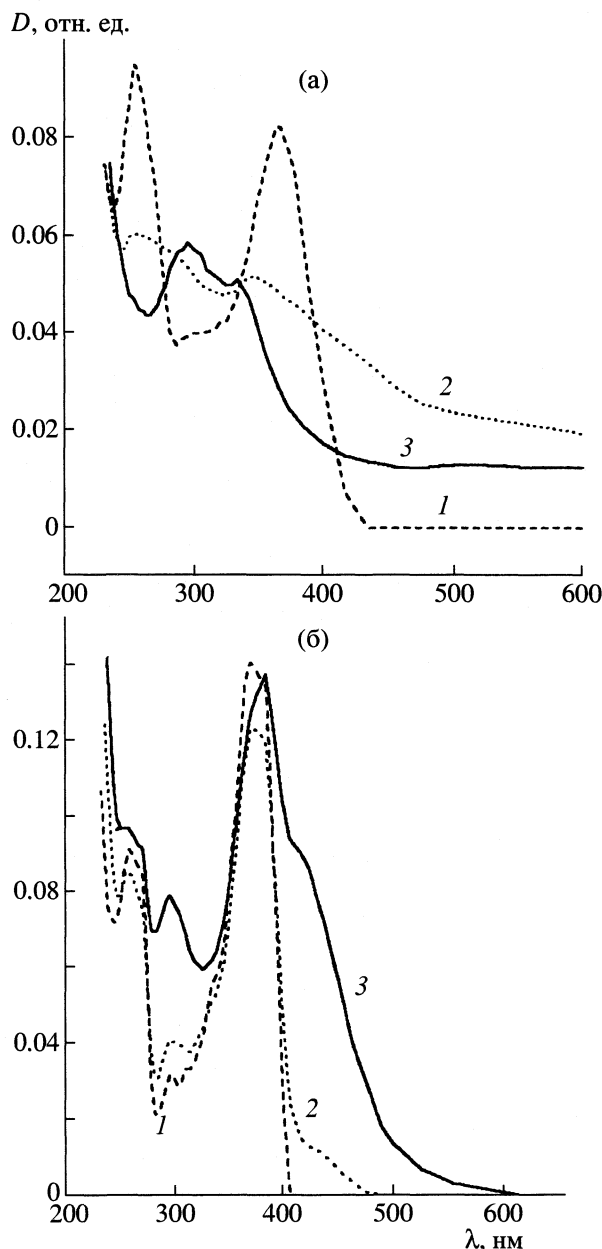
сивности двух основных полос кверцетина и усиление поглощения при 295 нм по сравнению с исходным спектром Qr. С увеличением концентрации серебра эти тенденции усиливаются: после добавления 100 мкМ соли серебра обе полосы Qr уже не видны, и наблюдается хорошо оформленный максимум при 295 нм.

Подобное же изменение спектра, по мнению авторов [3], обусловлено образованием комплекса дигидрокверцетина с  $\text{Fe}^{3+}$  (наличие комплекса было подтверждено химическим анализом). Учитывая, что слабо выраженный максимум при 295 нм в спектре Qr обусловлен с присутствием гидроксильной группы у атома углерода пиррольного кольца в положении 3 [24], можно предположить, что при образовании комплекса ион  $\text{Ag}^+$  присоединяется к кислородам ОН-группы и пиррольного кольца (соответственно в положениях 3 и 4, рис. 3). Вероятность образования кверцетином комплексов с ионами металлов через атомы кислорода в положениях 3 и 4 показана, в частности, в исследованиях адсорбции ионов металлов из водных растворов флавоноидами, иммобилизованными в полимерах [8].

После образования комплекса  $\text{Ag-Qr}$  введение раствора  $\text{NaCl}$  в концентрациях, эквивалентных введенной ранее соли  $\text{AgNO}_3$  или превышающих ее в 2–5 раз, не приводило ни к изменениям спектров

<sup>1</sup> В работе [11] предполагалось также, что появление интенсивной полосы 295 нм при взаимодействии кверцетина с радиационно-генерированными наночастицами серебра в обратных мицеллах может быть обусловлено формированием новых наночастиц серебра меньшего размера. Основанием для этого послужили классические представления теории Ми, согласно которым, при увеличении степени дисперсности частиц золя металла максимум поглощения сдвигается в коротковолновую область (см., например, [23]). Однако в ходе дальнейших исследований взаимодействия кверцетина и других флавоноидов с ионами металлов в водных и мицеллярных растворах это предположение не подтвердилось. В то же время были получены дополнительные свидетельства в пользу того, что полоса 295 нм соответствует комплексу  $\text{Ag-Qr}$ ; некоторые из них приведены ниже.

<sup>2</sup> К сожалению, сведения о комплексах кверцетина с ионами  $\text{Ag}^+$  в литературе нам обнаружить не удалось.



**Рис. 2.** Изменение спектров поглощения водного (а) и мицеллярного (б) растворов Qr ( $I - c^0(\text{Qr}) = 50 \text{ мкМ}$ ) после введения водного раствора  $\text{AgNO}_3$  до концентрации серебра 50 (2) и 100 мкМ (3). Спектры измерены через 20 мин (2) и 2 часа (3) после введения  $\text{AgNO}_3$ .

поглощения, ни к выпадению осадка  $\text{AgCl}$ . Отсюда следует, 1) в растворе отсутствуют свободные ионы  $\text{Ag}^+$ , 2) комплекс  $\text{Ag-Qr}$  весьма устойчив, во всяком случае, его константа нестойкости меньше произведения растворимости  $\text{AgCl}$ .

Сравнение с изменениями спектра поглощения мицеллярного раствора кверцетина при введении ионов серебра (рис. 2б) показывает, что здесь также поглощение двух основных полос Qr уменьшается, а поглощение при 295 нм – усиливается. При увеличе-

нии концентрации серебра, как и в водном растворе, появляется четкая полоса с максимумом при 295 нм. Полагая, что полоса 295 нм отвечает комплексу  $\text{Ag-Qr}$  можно заключить, что при стандартной процедуре синтеза наночастиц он присутствует в мицеллярном растворе на стационарной стадии параллельно с наночастицами серебра (рис. 1). Поскольку ионы серебра в такой системе распределяются между наночастицами и комплексом  $\text{Ag-Qr}$ , для определения концентрации серебра в виде наночастиц (их коэффициента экстинкции) необходимо знать концентрацию серебра, входящего в комплекс  $\text{Ag-Qr}$ ; т.е. вначале определить коэффициент экстинкции этого комплекса.

Анализ спектров, представленных на рис. 2, показывает также, что наряду со сходством здесь имеются и различия. Так, в водном растворе присутствует полоса 330 нм, характерная для окисленного Qr [24], тогда как в мицеллярном растворе она отсутствует. Кроме того, поглощение в видимой области для водного раствора представлено широкой бесструктурной полосой, а в спектре мицеллярного раствора уже при очень малых добавках серебра появляется менее широкая и более четко оформленная полоса в области 420–450 нм, при больших концентрациях серебра регистрируемая как полоса наночастиц. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что взаимодействие ионов серебра с Qr в водном и мицеллярном растворах протекает неодинаково. В обоих случаях вначале образуется комплекс, но дальнейший ход событий различается. В водном растворе часть комплекса, по-видимому, распадается на атомы серебра (короткоживущие и потому не регистрируемые в спектре) и окисленный кверцетин, в отсутствие стабилизатора наночастицы не образуются. В мицеллярном растворе после распада комплекса атомы серебра служат зародышами образования наночастиц в ядрах мицелл, при этом окисленный кверцетин в спектре не проявляется, возможно, потому, что его концентрация недостаточно велика для регистрации соответствующей полосы, или он также образует комплекс с ионами серебра с характерной полосой 295 нм.

Появление полосы наночастиц в мицеллярном растворе приводит к увеличению поглощения в области 330–400 нм. В результате интенсивность полосы I кверцетина постепенно растет. При увеличении начальной концентрации ионов серебра оптическая плотность в полосе наночастиц может стать настолько большой, что поглощение в полосе I оказывается близким к наблюдаемому в исходном спектре Qr (рис. 2б). При больших концентрациях кверцетина и серебра, используемых при стандартной процедуре получения наночастиц (рис. 1), рост концентрации наночастиц происходит настолько быстро, что промежуточные стадии, показанные на рис. 2б, не регистрируются.



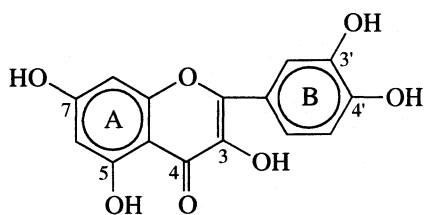


Рис. 3. Структурная формула кверцетина.

Уже через несколько минут полосы кверцетина не видны, и наблюдается хорошо оформленная полоса наночастиц. Рост этой полосы происходит до определенного предела (некоторой максимальной величины оптической плотности в максимуме  $D_{\max}$ ), который, как было показано ранее [14], при одинаковой концентрации соли серебра зависит от начальной концентрации кверцетина.

Различия во взаимодействии кверцетина с ионами серебра в водном и мицеллярном растворах указывают на существенную роль оболочки мицеллы для формирования наночастиц. Они также позволяют предположить, что существуют различия в реакционной способности молекул Qr, вызванные влиянием окружения – водного раствора или внутренней среды мицеллы. Для проверки этого предположения мы сравнивали спектры оптического поглощения водных и мицеллярных растворов при одинаковой концентрации кверцетина.

На рис. 4 показаны спектры различных растворов с концентрацией кверцетина 50 мкМ. Кривые 1 и 2 (рис. 4а) измерены соответственно в фосфатном буфере и мицеллярном растворе, который был получен введением раствора Qr в изопропанол в 0.15 М раствор АОТ в изооктане. Здесь явно видно различие в поведении двух основных полос кверцетина: поглощение в коротковолновой полосе II (255–260 нм) для разных растворов различается слабо, тогда как интенсивность длинноволновой полосы I (367–373 нм) в мицеллярном растворе значительно больше, чем в водном. Такая картина наблюдается для разных концентраций кверцетина в исследованном нами интервале (25–100 мкМ). Известно [24], что обе полосы обусловлены  $\pi$ - $\pi^*$ -электронными переходами в молекуле Qr: полоса II – в кольце А, а полоса I – в кольце В (рис. 3).

Таким образом, оказывается, что разные части молекулы в различной степени чувствительны к перемене окружения, а именно кольцо А реагирует слабо, а кольцо В – значительно сильнее. Отсюда следует, что в обратной мицелле молекула Qr располагается так, что окружение кольца А меньше отличается от такового в водном растворе, чем окружение кольца В. Структура молекулы такова, что она может находиться не в облас-

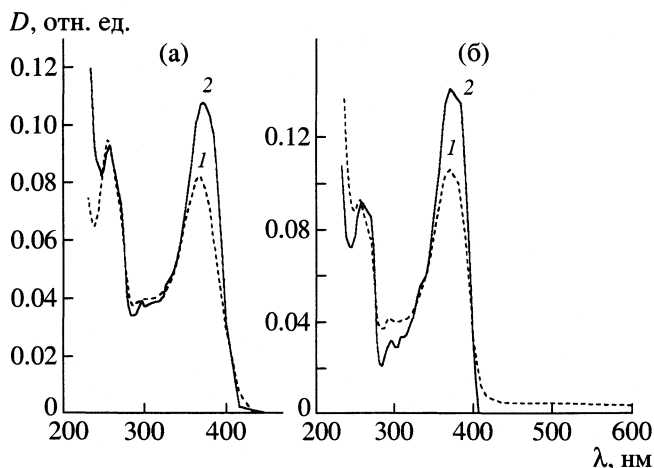


Рис. 4. Спектры 50 мкМ растворов Qr в различных средах: а – 100 мМ Na-фосфатный буфер (1) и мицеллярный раствор, полученный введением раствора Qr в изопропанол в раствор АОТ в изооктане (2); б – мицеллярные растворы, полученные соллоблизацией Qr в изооктане с предварительно введенной водой при  $w = 20$  (1) и растворе “сухого” АОТ в изооктане (2).

ти гидрофобных хвостов АОТ, а лишь в полярной части мицеллы – в слое полярных головок АОТ, на границе их с полярным ядром или в полярном ядре. Поскольку из этих частей наиболее близко по структуре к водному раствору полярное ядро, то можно заключить, что кольцо А находится в полярном ядре (или, по крайней мере, обращено к нему), а кольцо В располагается в области с более жесткой структурой – в слое полярных головок АОТ или на границе их с полярным ядром мицеллы. Увеличение поглощения в полосе I при переходе к мицеллярному раствору может быть того же происхождения, что и увеличение поглощения (или флуоресценции), наблюдаемое для некоторых флуоресцентных зондов при их переходе из водного раствора в клеточную или липидную мембрану [25].

#### Коэффициенты экстинкции кверцетина

Близость величин поглощения в максимуме полосы II ( $D_{\max}^{\text{II}}$ ) при одинаковой концентрации кверцетина в водном и мицеллярном растворах позволяет использовать эти величины для определения коэффициента экстинкции ( $\epsilon$ ) кверцетина. Значения  $\epsilon^{\text{II}} = D_{\max}^{\text{II}} / c_{\text{Qr}} (c_{\text{Qr}}$  – концентрация кверцетина в растворе,  $l$  – длина оптического пути), найденные в сериях из 8–10 измерений в водном и мицеллярном растворах составляют соответственно  $(1.79 \pm 0.07) \times 10^4$  и  $(1.81 \pm 0.08) \times 10^4$  л/(моль см). Отсюда находим среднее значение  $\epsilon^{\text{II}} = (1.8 \pm 0.1) \times 10^4$  л/(моль см).

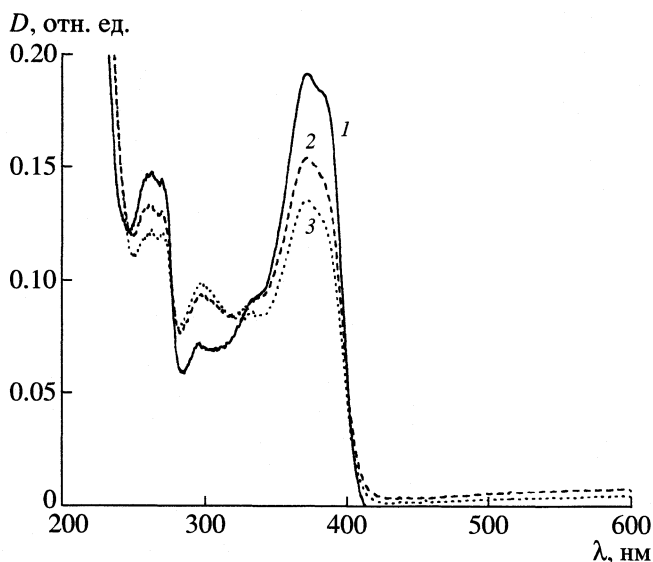


Рис. 5. Взаимодействие Qr с ионами  $\text{Ag}^+$  в мицеллярном растворе при использовании гидратированного АОТ; 1 – спектр исходного раствора при  $c^0(\text{Qr}) = 80 \text{ мкМ}$ , 2 и 3 – соответственно через 10 и 30 мин после введения  $\text{AgNO}_3$  до концентрации серебра  $70 \text{ мкМ}$ .

Используя этот коэффициент экстинкции, мы сравнивали спектры, измеренные в мицеллярных растворах с одинаковой концентрацией кверцетина при различном содержании воды. На рис. 4б показаны спектры, полученные для  $50 \text{ мкМ}$  растворов Qr при сольubilизации его из порошка безводным раствором АОТ в изооктане (кривая 2) и раствором АОТ в изооктане, в который предварительно была введена вода при  $w = 20$  (кривая 1). Видно что поглощение в полосе I для безводного (“сухого”) раствора заметно выше, чем для содержащего воду. Поскольку эти два случая различаются тем, что мицеллы, содержащие кверцетин, образованы молекулами АОТ с различной степенью гидратации полярных головок, можно предположить, что электронные переходы в кольце В кверцетина испытывают сильное влияние молекул воды, связанной с полярными головками АОТ, возможно, и потому, что эта часть молекулы кверцетина в “сухой” мицелле находится в слое полярных головок АОТ, образуя с ними водородные связи через свои ОН-группы и молекулы связанной воды.

В мицеллярном растворе Qr с данным содержанием воды (при данной степени гидратации АОТ) поглощение в полосе I зависит только от концентрации флавоноида, и поэтому здесь два коэффициента экстинкции, определяемые по поглощению в полосах I и II соответственно  $\epsilon^I$  и  $\epsilon^{II}$ . В частном случае “сухого” раствора коэффициент экстинкции в полосе I максимален и составляет  $(2.8 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ л}/(\text{моль см})$ . При небольших степе-

нях гидратации АОТ (соответствующих  $w = 3-5$ ) величина  $\epsilon^I = (2.26 \pm 0.07) \times 10^4 \text{ л}/(\text{моль см})$ .

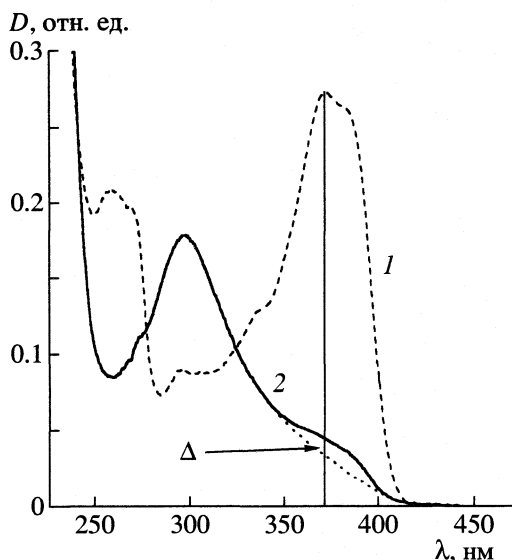
#### Коэффициент экстинкции комплекса Ag–Qr в мицеллярном растворе

Для определения коэффициента экстинкции комплекса  $[\text{Ag}-\text{Qr}]$  необходимо выделить в спектре его индивидуальную полосу поглощения ( $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ нм}$ ), а также знать его концентрацию в мицеллярном растворе. Поскольку полоса поглощения комплекса лежит в области спектра, где поглощает кверцетин, эти требования выполняются в таких условиях, когда весь кверцетин переходит в комплекс. Тогда оптическая плотность в максимуме полосы ( $\lambda = 295 \text{ нм}$ ) отражает концентрацию комплекса, которая равна исходной концентрации Qr.

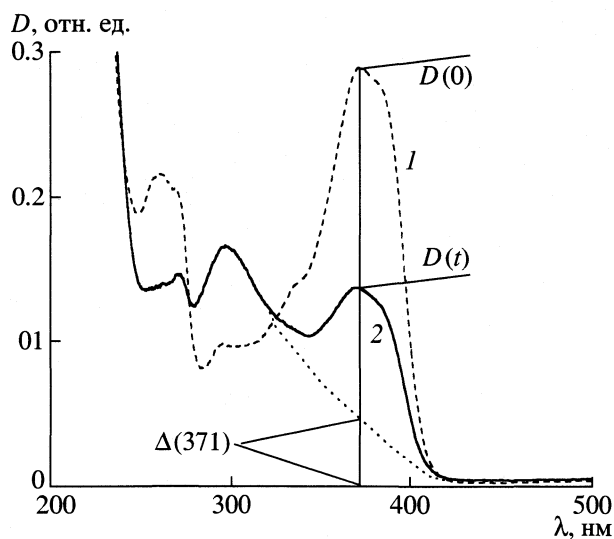
В мицеллярном растворе Qr, полученном сольubilизацией в “сухом” растворе АОТ в изооктане такую ситуацию осуществить не удастся. Даже при малых концентрациях кверцетина и ионов серебра в спектре остаются полосы Qr, и в системе образуются не только комплекс (полоса  $295 \text{ нм}$ ), но и наночастицы (полоса  $420-450 \text{ нм}$ ), так что невозможно выделить полосу комплекса и определить его концентрацию; пример такого рода виден на рис. 2б.

Оказалось, однако, что необходимые условия выполняются, если взаимодействие кверцетина с ионами серебра (при концентрациях реагентов порядка нескольких десятков микромолей) происходит в мицеллярном растворе, полученном с использованием слегка гидратированного АОТ. На рис. 5 показан результат введения водного раствора нитрата серебра в мицеллярный раствор Qr, полученный сольubilизацией раствором АОТ в изооктане, в который предварительно добавлено небольшое количество воды ( $w \sim 3$ ). Видно, что со временем интенсивности полос Qr ( $D_{\text{max}}^I$  и  $D_{\text{max}}^{II}$ ) уменьшаются, а поглощение в полосе  $295 \text{ нм}$  растет. При этом поглощение в видимой области практически отсутствует. Примерно через сутки изменение спектра прекращается; в результате получаем хорошо оформленную интенсивную полосу  $295 \text{ нм}$  и небольшое плечо в области  $370-380 \text{ нм}$ , обусловленное, как мы полагаем, присутствием остатка кверцетина. При этом раствор остается бесцветным и полоса наночастиц не проявляется (рис. 6).

При более высоких концентрациях кверцетина и серебра, используемых в стандартной процедуре синтеза наночастиц, в мицеллярных растворах с гидратированным АОТ формируется также полоса наночастиц, и появляется характерная красно-коричневая окраска. Но процесс синтеза идет медленнее, чем в мицеллярном растворе на “сухом” АОТ. Из наших наблюдений вытекает, что появ-



**Рис. 6.** Определение коэффициента экстинкции комплекса Ag–Qr в мицеллярном растворе; 1 – спектр исходного раствора Qr, 2 – конечная стадия образования комплекса. Стрелкой показана разность оптических плотностей в максимуме поглощения полосы I Qr ( $\Delta$ ), используемая для определения остатка кверцетина в растворе.



**Рис. 7.** Определение стехиометрии комплекса Ag–Qr; 1 – спектр исходного раствора Qr при  $c_{\text{Qr}}^0 = 120$  мкМ, 2 – спектр мицеллярного раствора через 1 сутки после введения 100 мкМ  $\text{AgNO}_3$ . Стрелки иллюстрируют определение изменения концентрации Qr. Пояснения см. в тексте.

ление полосы 295 нм предшествует формированию наночастиц с полосой поглощения в видимой области. Поскольку образование комплекса должно предшествовать появлению наночастиц, это можно рассматривать как свидетельство в пользу того, что полоса 295 нм соответствует образованию комплекса, а не наночастиц меньшего размера, как мы допускали ранее [11].

Из спектров типа показанного на рис. 6 можно найти коэффициент экстинкции комплекса

$$\epsilon^* = D_{\text{max}}(295)/(c_{\text{Qr}}^0 - c_{\text{Qr}}^t)l, \quad (1)$$

где  $c_{\text{Qr}}^0$  – начальная концентрация кверцетина, а  $c_{\text{Qr}}^t$  – его конечная концентрация в растворе, которую можно определить графически по разности оптических плотностей при длине волны, равной  $\lambda_{\text{max}}$  полосы I кверцетина ( $\lambda_{\text{max}}^I$ ), используя коэффициент экстинкции для этой полосы при соответствующей степени гидратации АОТ. В примере, показанном на рис. 6,  $\lambda_{\text{max}}^I = 371.5$  нм,  $\epsilon^I = 2.26$  л/(моль см),  $c_{\text{Qr}}^0 = 55.3$  мкМ,  $c_{\text{Qr}}^t = \Delta/\epsilon^I l = 5.4$  мкМ; при этом получаем  $\epsilon^* = 2.03 \times 10^4$  л/(моль см). По данным пяти определений при различных начальных концентрациях кверцетина и ионов серебра средний коэффициент экстинкции комплекса составляет  $1.98 \pm 0.05$  л/(моль см). В расчетах, описанных ниже, использовали значение  $\epsilon^* = 2.0 \times 10^4$  л/(моль см).

Далее на мицеллярных растворах, полученных с использованием гидратированного АОТ, можно определить стехиометрию комплекса, рассчитывая максимальное (равновесное) количество кверцетина, перешедшее в комплекс при введении равного или меньшего количества ионов  $\text{Ag}^+$  (например, 100 мкМ Qr + 50 мкМ  $\text{Ag}^+$ , 120 мкМ Qr + 100 мкМ  $\text{Ag}^+$ , 70 мкМ Qr + 50 мкМ  $\text{Ag}^+$  и т.д.). Для этого использовали спектры, измеренные через 2–3 суток после введения серебра, когда изменения полос полностью прекращались. Пример такого расчета показан на рис. 7. Количество кверцетина, перешедшее в комплекс ( $c_{\text{Qr}}^*$ ), оценивали по коэффициенту экстинкции  $\epsilon^I = 2.26$  л/(моль см), с учетом вклада полосы комплекса в поглощение при  $\lambda_{\text{max}}^I$  (в данном случае 371 нм):

$$c_{\text{Qr}}^* = \{D_{\text{max}}^0(371) - [D_{\text{max}}^t(371) - \Delta(371)]\}/\epsilon^I l. \quad (2)$$

В этом примере вводили 100 мкМ соли серебра; было найдено  $c_{\text{Qr}}^* = 94$  мкМ. В других случаях величина  $c_{\text{Qr}}^*$  также оказывалась близкой к начальной концентрации серебра в растворе. Таким образом, из наших данных следует, что ионы серебра и кверцетин в комплексе находятся в соотношении 1 : 1.

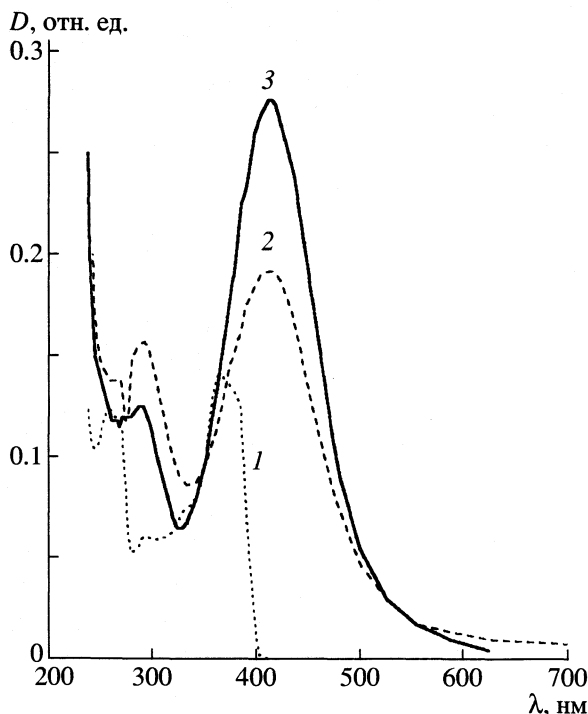


Рис. 8. К определению коэффициента экстинкции наночастиц серебра в мицеллярном растворе; 1 – спектр исходного раствора кварцетина при  $c^0(\text{Qr}) = 69$  мкМ; 2 и 3 – формирование наночастиц соответственно через 2 ч и 6 суток после введения 300 мкМ  $\text{AgNO}_3$ .

#### Коэффициент экстинкции наночастиц Ag

Зная коэффициент экстинкции и стехиометрию комплекса Ag–Qr, можно определить коэффициент экстинкции наночастиц серебра. Для этого необходимо реализовать ситуацию, когда после введения ионов серебра в мицеллярный раствор кварцетина, Qr полностью перешел в комплекс, а все ионы  $\text{Ag}^+$  либо связаны в комплекс, либо присутствуют в виде наночастиц. Это возможно в “сухом” мицеллярном растворе с малой концентрацией кварцетина. При этом концентрация ионов серебра должна быть невелика (чтобы после завершения образования наночастиц эти ионы не оставались в растворе), но достаточна для того, чтобы сформировалась интенсивная и узкая полоса наночастиц, которая не перекрывается с полосой комплекса.

Пример такого рода показан на рис. 8. Введение 300 мкМ соли серебра в мицеллярный раствор, содержащий 69 мкМ кварцетина, приводит к быстрому формированию полосы поглощения наночастиц (кривая 1). При этом в спектре присутствует и полоса комплекса. Затем наблюдаются рост поглощения в полосе наночастиц и уменьшение поглощения в максимуме полосы комплекса. Через 1–2 суток наступает стационарное состояние (кривая 2); максимум полосы наночастиц лежит при 412–416 нм. На этой стадии, используя най-

денный коэффициент экстинкции комплекса, по величине  $D_{\text{max}}(295)$  можно рассчитать концентрацию комплекса в мицеллярном растворе. В данном случае она составляет 61.25 мкМ. Полагая, что в комплекс связано 61.25 г-ион серебра (убыль  $\text{AgNO}_3$  в растворе составляет 61.25 мкМ), находим концентрацию оставшегося в растворе  $\text{AgNO}_3$ :  $c(\text{AgNO}_3(\text{s})) = 300 - 61.25 = 238.75$  мкМ. В предположении, что все оставшиеся ионы серебра присутствуют в виде наночастиц, находим коэффициент экстинкции наночастиц:  $\epsilon(\text{Ag}_k^{l+}) = D_{\text{max}}(412)/c(\text{AgNO}_3(\text{s})) = 1.16 \times 10^4$  л/(моль см). Аналогичные расчеты для спектров, полученных при нескольких больших избытках серебра (например, 50 мкМ Qr + 400 мкМ  $\text{AgNO}_3$ ), дают близкие значения коэффициентов экстинкции; по данным пяти определений среднее значение  $\epsilon(\text{Ag}_k^{l+})$  составляет  $(1.03 \pm 0.08) \times 10^4$  л/(моль см). Полученное нами значение  $\epsilon(\text{Ag}_k^{l+})$  близко к известным из литературы для водного и мицеллярного растворов наночастиц серебра – соответственно  $7.6 \times 10^3$  [26] и  $7.2 \times 10^3$  л/(моль см) [21].

Отметим, что определяемые таким способом значения коэффициента экстинкции наночастиц оказываются близкими между собой вплоть до 10-ти кратного избытка ионов серебра по отношению к выбранной начальной концентрации кварцетина (50 мкМ). Ясно, что если бы в системе оставались свободные ионы  $\text{Ag}^+$ , то при данной начальной концентрации Qr рассчитываемый нами коэффициент экстинкции при увеличении начальной концентрации ионов серебра должен был бы уменьшаться, причем тем более заметно, чем больше их избыток по сравнению с концентрацией кварцетина. Отсюда вытекает, что, по крайней мере, в этом диапазоне отношений  $c^0(\text{AgNO}_3)/c^0(\text{Qr})$  наше предположение верно, т.е. на стационарной стадии все ионы серебра присутствуют в растворе только в связанном состоянии – в виде комплекса или в виде наночастиц.

Учитывая, что при определении концентрации комплекса (и соответственно концентрации серебра, присутствующего в виде наночастиц) в приведенном выше примере и в других подобных случаях может возникать ошибка вследствие вклада поглощения других полос при 295 нм или нечеткости положения максимума, мы сочли полезным сравнить экспериментальные спектры с рассчитанными по теории Ми для найденных значений  $c(\text{AgNO}_3(\text{s}))$  и размеров частиц, полученных для растворов наночастиц на стационарной стадии методом динамического светорассеяния. Расчеты и измерения размеров частиц проводились как описано ранее [20].

Результаты такого сравнения для одной из исследованных систем приведены на рис. 9. Здесь

показан спектр оптического поглощения мицеллярного раствора наночастиц, полученных путем введения 300 мкМ раствора  $\text{AgNO}_3$  в мицеллярный раствор с 50 мкМ Qr. По данным динамического светорассеяния средний размер частиц в растворе наночастиц серебра в данном случае составляет 6–7 нм. Теоретические кривые рассчитаны для  $c(\text{AgNO}_3(s)) = 250$  мкМ и радиусов частиц 3 и 3.5 нм. Как видно из рисунка, расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментом по положению максимума и (для радиуса 3.5 нм) по величине поглощения в максимуме полосы. Полуширина полосы измеренного спектра несколько больше, чем у теоретических кривых. Это может быть связано либо с влиянием среды на состояние поверхности наночастиц [27], либо с неоднородностью размеров частиц в реальном растворе, в отличие от идеального случая моносферных частиц, рассматриваемого в теории Ми. Близость максимумов расчетной и теоретической кривых, как мы полагаем, подтверждает правильность значения  $c(\text{AgNO}_3(s))$  и найденного с его помощью коэффициента экстинкции наночастиц,  $\epsilon(\text{Ag}_k^{I+})$ .

Используя данный коэффициент экстинкции, можно уточнить концентрацию серебра, присутствующего в виде наночастиц,  $c(\text{Ag}_k^{I+})$ , в мицеллярном растворе, получаемом по стандартной процедуре – при концентрациях серебра порядка миллимолей [14, 20]. Так, например, для случая, показанного на рис. 1,  $c(\text{Ag}_k^{I+}) = 1.5$  мМ. При начальной концентрации серебра 3 мМ выход наночастиц оказывается равным 50%, т.е. меньше величин, полученных нами ранее [20] с использованием названных выше литературных значений  $\epsilon(\text{Ag}_k^{I+})$ .

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что при малых концентрациях реагентов взаимодействие кверцетина с ионами серебра в обратных мицеллах существенно зависит от количества воды в системе. Рассматриваются прежде всего молекулы воды, связанные с полярными головками ПАВ, образующего внутреннюю границу полярного ядра мицеллы. В мицеллах с малым количеством связанной воды (из “сухого” АОТ) происходит как образование комплекса  $\text{Ag-Qr}$ , так и формирование наночастиц  $\text{Ag}$ . В мицеллах с большим количеством связанной воды образуется комплекс, но не наблюдается образования наночастиц. Поскольку для формирования наночастиц необходимо присутствие атомов серебра, это может означать, что в последнем случае в комплексе затруднен перенос электрона, необходимый для восстановления иона серебра до атома, т.е. перенос электрона существенно зависит от количества связанной воды. Такой вывод согласуется с результатами ис-

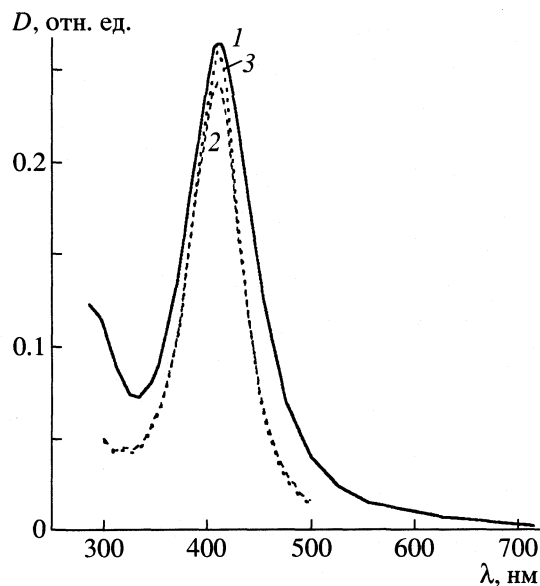


Рис. 9. Сравнение спектров, рассчитанных по теории Ми, с измеренным для одной из систем  $\text{Qr} + \text{Ag}^+$ , использовавшихся для определения коэффициента экстинкции наночастиц; 1 – спектр мицеллярного раствора наночастиц на стационарной стадии (через 3 дня после введения раствора  $\text{AgNO}_3$   $c^0(\text{Qr}) = 50$  мкМ,  $c(\text{AgNO}_3) = 300$  мкМ. Теоретические кривые рассчитаны для концентрации серебра 250 мкМ и размеров частиц 6 (2) и 7 нм (3).

следований кинетики переноса электрона от различных нуклеофильных частиц (в том числе от  $\text{SO}_3$ -групп полярных головок АОТ) к фотокатиону (тетраметилбензидину) в обратных мицеллах из АОТ в гептане [28]. Скорость переноса электрона велика при малых степенях гидратации и быстро уменьшается при увеличении  $w$ , что указывает, по мнению авторов [28], на существенную роль связанной и “захваченной” воды полярного ядра.

Определение коэффициентов экстинкции комплекса и наночастиц серебра позволяет находить их соотношение в мицеллярном растворе, а также изменения этого соотношения при адсорбции наночастиц из раствора на твердых материалах. Последнее особенно важно для определения плотности наночастиц и комплекса на поверхности адсорбентов, что существенно при разработке технологии получения модифицированных наночастицами материалов с целью их применения, например, в устройствах для очистки воды от микробных примесей [29].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32783) и Комплексной программы РАН “Наноматериалы и супрамолекулярные системы”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Музафаров Е.Н. Механизм действия и физиологические функции флавоноидов при фотосинтезе высших растений: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Тбилиси: Ин-т ботаники им. Н.Н. Кецихели АН ГрузССР, 1990.
2. Родионов И.И., Морозова Э.Я. Биологически активные вещества в жизни растений и животных. Минск, 1973. С. 40–43.
3. Теселкин Ю.О., Бабенкова И.В., Руленко И.А. и др. Биоантиоксидант / Материалы международного симпозиума. Тюмень: Изд-во Тюменского гос. ун-та, 1997. С. 22–24.
4. Afanas'ev I.B., Dorozhko A.I., Brodskii A.V. et al. // Biochem. Pharmacology. 1989. V. 38. № 11. P. 1763.
5. Morell I., Lescoat G., Gogrel P. et al. // Ibid. 1993. V. 45. № 1. P. 13.
6. Terao J., Piskula M., Yao M. // Arch. Biochem. Biophys. 1994. V. 308. № 1. P. 278.
7. De Whalley C.V., Rankin S.M., Hoult R.S. et al. // Biochem. Pharmacology. 1990. V. 39. № 11. P. 1743.
8. Sakaguchi T., Nakajima A. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1987. V. 40. P. 133.
9. Saarl U.A., Seltz W.R. // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 667.
10. Brown J.E., Khoor H., Hider R.C. et al. // Biochem. J. 1998. V. 330. P. 1173.
11. Ревина А.А., Егорова Е.М., Каратаева А.Д. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1897.
12. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 353.
13. Truchin M.I. // Int. Rec. Mater. 1986. V. 14. № 2. P. 37, 87.
14. Egorova E.M., Revina A.A. // Colloids Surfaces. Ser. A. 2000. V. 168. P. 87.
15. Егорова Е.М., Хайлова Е.Б., Ревина А.А. // Тез. III Междунар. Фрумкинского симпозиума. М., 2000. Часть I. С. 40.
16. Ревина А.А., Егорова Е.М., Кудрявцев Б.Б. // Хим. пром-сть. 2001. № 4. С. 28.
17. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовицкова Т.Н. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 332.
18. Егорова Е.М., Ревина А.А., Наумов Ю.В. Способ модифицирования поверхности. Патент РФ № 2182934. Приоритет от 28.12.2000.
19. Khmel'nitsky Yu.L., Kabanov A.V., Klyachko N.L. et al. // Structure and Reactivity in reverse micelles // Ed. by M.P. Pileni. N.Y.; L.: Elsevier, 1989. P. 230.
20. Егорова Е.М., Ревина А.А. // Коллоидн. журн. 2002. № 3. Т. 64. № 3. С. 334.
21. Petit C., Lixon P., Pileni M.-P. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 49. P. 12974.
22. Бричкин С.Б., Разумов В.Ф., Спиринов М.Г. // Коллоидн. журн. 2000. Т. 62. № 1. С. 12.
23. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
24. Луцки Т.К. Исследование промежуточных продуктов импульсного радиолиза флавоноидов: дис. ... канд. биол. наук. Кишинев, 1989.
25. Владимиров Ю.А., Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследованиях биологических мембран. М.: Наука, 1980.
26. Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 21. P. 5457.
27. Henglein A., Meisel D. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 8364.
28. Grand D. // Ibid. 1998. V. 102. P. 4322.
29. Ревина А.А., Давыдов В.В., Максимов В.В. и др. Фильтровальный материал для очистки жидких и газообразных веществ. Патент РФ № 13949. Приоритет от 08.02.2000 г.

УДК 538.541.51

## ЭЛЕКТРОН-ЯДЕРНЫЕ МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

© 2003 г. В. Л. Бердинский\*, Л. Л. Ясина\*\*, А. Л. Бучаченко\*

*Российская академия наук*

\* *Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская обл.*

\*\* *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

*E-mail: bvl@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 13.12.2002 г.

Рассчитаны магнитнополевые зависимости вероятности ( $P$ ) спин-селективной геминальной рекомбинации триплетных радикальных пар. Получены аналитические формулы, описывающие зависимости  $P$  от магнитных и химических характеристик радикальной пары, один из партнеров которой имеет магнитное ядро со спином  $1/2$ . Исследовано влияние внешнего магнитного поля, констант электрон-ядерного (сверхтонкого) взаимодействия и времени жизни радикалов на выход продуктов клеточной рекомбинации, на химическую поляризацию ядер в слабых магнитных полях и на магнитный изотопный эффект. Показано сильное влияние времени жизни радикальных пар на фракционирование магнитных и немагнитных изотопов.

Магнитные и спиновые эффекты в радикальных реакциях (магнитный изотопный эффект [1, 2], влияние внешних магнитных полей на выход продуктов реакций [3], химическая поляризация электронов и ядер [4], спиновый катализ [5–7] и т.д.) индуцируются последовательностью трех элементарных процессов: 1) рождение радикальных пар ( $R_A$ ,  $R_B$ ) с начальной корреляцией неспаренных электронных спинов (синглетной или триплетной, S или T); 2) спиновая эволюция радикальных пар (синглет-триплетная конверсия), изменяющая спин радикальной пары за время ее жизни; 3) спин-селективная внутриклеточная реакция (например, рекомбинация) радикальных пар, оказавшихся в синглетном состоянии, конкурирующая со спин-независимой гибелью радикалов во внеклеточных процессах.

Спиновая селективность рекомбинации радикальных пар диктуется законом сохранения суммарного спинового момента и принципом Паули, которые допускают образование стабильных диамагнитных молекул  $R_A R_B$ , продуктов внутриклеточных реакций, только из синглетных радикальных пар ( $R_A$ ,  $R_B$ )<sup>S</sup>. В триплетном состоянии радикальные пары ( $R_A$ ,  $R_B$ )<sup>T</sup>, не успевшие превратиться в синглетные, диссоциируют, рождая продукты внеклеточных реакций отдельных радикалов  $R_A X$  и  $R_B Y$ .

Чтобы образовать продукт геминальной рекомбинации, триплетная радикальная пара ( $R_A$ ,  $R_B$ )<sup>T</sup> должна перейти в синглетное состояние за время своей жизни. Триплет-синглетную конверсию (T-S)

радикальных пар индуцируют зеемановские взаимодействия неспаренных электронных спинов радикалов  $R_A$  и  $R_B$  с постоянным внешним магнитным полем  $H_0$ , сверхтонкие взаимодействия (СТВ) с ядерными спинами магнитных изотопов, обменные взаимодействия с третьей частицей – носителем неспаренных электронных спинов (спиновый катализ [5–8]). Различие констант СТВ в радикалах  $R_A$  и  $R_B$  приводит к различию частот и скоростей T-S-конверсии – лимитирующей стадии геминальных реакций исходных триплетных радикальных пар.

Наиболее ярко магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях проявляются в слабых магнитных полях, напряженности которых сопоставимы с величиной констант СТВ. В таких полях триплет-синглетная конверсия качественно описывается как прецессия электронных спинов  $S_A$  и  $S_B$  радикалов  $R_A$  и  $R_B$  вокруг разных эффективных полей  $H_{эф}^A$  и  $H_{эф}^B$ , создаваемых в каждом из радикалов локальным полем собственных ядер (константами СТВ) и внешним магнитным полем  $H_0$  [3, 9–14], причем эффективные поля не являются простой суммой вкладов сверхтонких и зеемановских взаимодействий. Это обстоятельство делает теорию магнитных и спиновых эффектов в слабых магнитных полях сложнее теории тех же эффектов в сильных магнитных полях и существенно затрудняет аналитические расчеты полевых зависимостей.

Сложные модели радикальных пар и теории, пытающиеся учесть не только спиновую, но и

пространственную динамику радикалов, обычно приводят либо к громоздким формулам, анализ которых возможен только при графическом представлении результатов, либо ограничены численными расчетами. Это обстоятельство снижает общность результатов и не позволяет анализировать все многообразие экспериментальных ситуаций. Цель данной работы – расчет вероятностей геминальной спин-селективной рекомбинации триплетных радикальных пар и получение простых аналитических формул, которые позволяют предсказать влияние магнитных и химических характеристик радикальных пар на магнитные и спиновые эффекты.

#### Химическая и спиновая динамика радикальной пары

Примем, что в начальный момент времени  $t = 0$  в растворе образуется триплетная радикальная пара  $(R_A, R_B)^T$ . Радикал  $R_A$  имеет одно магнитное ядро со спином  $I = 1/2$ ; радикал  $R_B$  магнитных ядер не содержит. Оказываясь в синглетном состоянии, радикальная пара  $(R_A, R_B)^S$  рекомбинирует с константой скорости  $w$ . Параллельно с геминальной спин-селективной рекомбинацией есть процесс спин-независимого распада радикальных пар на отдельные радикалы  $R_A$  и  $R_B$ , которые исчезают в результате внеклеточных процессов с константой скорости  $k$ . Феноменологические константы  $w$  и  $k$  в неявном виде описывают молекулярную динамику и химические особенности радикалов  $R_A$  и  $R_B$  подобно тому, как в уравнениях Блоха молекулярная подвижность частиц неявно учитывается временами  $T_1$  и  $T_2$  продольной и поперечной магнитной релаксации.

Спиновая динамика радикальной пары определяется гамильтонианом  $H_n$ , который при отсутствии обменных взаимодействий является суммой спиновых гамильтонианов  $H_A$  и  $H_B$  отдельных радикалов  $R_A$  и  $R_B$

$$H_n = H_A + H_B, \quad (1)$$

$$H_A = \omega_A S_z^A + a S_A I, \quad (2)$$

$$H_B = \omega_B S_z, \quad (3)$$

где  $\omega_A$  и  $\omega_B$  – зеемановские частоты неспаренных электронов в радикалах  $R_A$  и  $R_B$ ,  $a$  – константа СТВ. В этих гамильтонианах не учитываются зеемановские взаимодействия ядерного спина и обменное взаимодействие электронных спинов радикалов. Опыт спиновой химии показывает, что в большинстве случаев можно пренебречь этими взаимодействиями, однако при необходимости их можно учесть с помощью методов теории возму-

щений. Подобная модель радикальной пары успешно применялась для описания слабопольных спиновых эффектов в синглетных [9–13] и триплетных радикальных парах [14], а также для решения обратных задач теории магнитных и спиновых эффектов [15].

Как обычно, интегральная вероятность спин-селективной рекомбинации  $P$  и выход продуктов определяется вероятностью  $\rho_{SS}(t)$  пребывания радикальных пар в синглетном состоянии

$$P = w \int_0^{\infty} \rho_{SS}(t) dt. \quad (4)$$

Для определения вероятности  $\rho_{SS}(t) = P_S \rho(t) P_S$  ( $P_S$  – оператор проектирования в синглетное состояние) необходимо решить уравнение эволюции спиновой матрицы плотности  $\rho(t)$  (уравнение Неймана–Лиувилля)

$$d\rho/dt = -i\hbar^{-1}[H, \rho] - (w/2)\{P_S \rho - \rho P_S\} - k\rho, \quad (5)$$

где первый член описывает спиновую эволюцию радикальной пары, второй – ее спинселективную рекомбинацию и третий – спин-независимую гибель радикалов и радикальных пар.

Начальное условие уравнения (5) определяется начальным состоянием радикальной пары; триплетным парам соответствует матрица плотности  $\rho(0)$  – прямое произведение электронной  $\rho_{эл}$  и ядерной  $\rho_{яд}$  спиновых матриц плотности

$$\rho(0) = \rho_{эл} \rho_{яд} = (1/6)\{|T_+\rangle\langle T_+| + |T_0\rangle\langle T_0| + |T_-\rangle\langle T_-\rangle\} \{|\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|\}, \quad (6)$$

где  $|T_+\rangle$ ,  $|T_-\rangle$  и  $|T_0\rangle$  – спиновые электронные функции, различающиеся проекциями электронного спина,  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  – ядерно-спиновые функции. Если скорость геминальной рекомбинации меньше скорости спин-независимой гибели (а для триплетных пар это типичная ситуация), то вторым членом в (5) можно пренебречь, считая  $w \ll k$ .

Поскольку для выбранной модели радикальных пар известны собственные значения и собственные векторы спинового гамильтониана (они часто используются для расчета спектров ЯМР высокого разрешения, а для радикальных пар приведены в [15]), то уравнение (5) легко решается. В результате получается, что вероятности  $P^\alpha$  и  $P^\beta$  образования диамагнитных молекул – продуктов спин-селективной клеточной рекомбинации  $R_A R_B$  с ядерными спинами, ориентации которых  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$ , равны



$$P^\alpha = 2^{-4} \left( \frac{w}{3k} \right) \left\{ \frac{2k^2 \{ (\Delta\omega + a)^2 + \Delta\omega^2 \} + [2\Delta\omega(\omega_B - a) + a\omega_A]^2}{k^4 + k^2 \{ (\Delta\omega + a)^2 + \omega_B^2 - a\omega_A \} + [2\Delta\omega(\omega_B - a) + a\omega_A]^2 / 4} + \frac{a^2}{k^2 + a^2 + \omega_A^2} \right\}, \quad (7)$$

$$P^\beta = 2^{-4} \left( \frac{w}{3k} \right) \left\{ \frac{2k^2 \{ (\Delta\omega - a)^2 + \Delta\omega^2 \} + [2\Delta\omega(\omega_B + a) - a\omega_A]^2}{k^4 + k^2 \{ (\Delta\omega - a)^2 + \omega_B^2 + a\omega_A \} + [2\Delta\omega(\omega_B + a) - a\omega_A]^2 / 4} + \frac{a^2}{k^2 + a^2 + \omega_A^2} \right\}, \quad (8)$$

где  $\Delta\omega = \omega_A - \omega_B$  – разность зеемановских частот радикалов  $R_A$  и  $R_B$ . Полная вероятность ( $P$ ) рождения молекул  $R_A R_B$  равна  $P^\alpha + P^\beta$ .

Из формул (7) и (8) при больших значениях  $k$  следует сильная зависимость вероятностей  $P^\alpha$  и  $P^\beta$  от константы скорости спин-независимой гибели радикальных пар:  $P^{\alpha,\beta} \sim k^{-3}$ . Поэтому полезно сравнить эти формулы спиновой химической кинетики с результатами обычной химической кинетики. Для аналогичной, но “бесспиновой” мономолекулярной реакции с двумя параллельными каналами, характеризуемыми константами скоростей  $w$  и  $k$ ,

$R_A R_B \xleftarrow{w} (R_A, R_B) \xrightarrow{k} \text{внеклеточные продукты}$ ,  
вероятность рекомбинации и образования диамагнитных молекул  $R_A R_B$  равна

$$P^c = w/(w + k) \quad (9)$$

и при больших  $k$  эта вероятность  $P^c = w/k \sim k^{-1}$ .

Принципиальное различие спин-зависимой и обычной химической кинетики и более сильная зависимость вероятностей  $P^\alpha$  и  $P^\beta$  от константы скорости  $k$  имеют простое объяснение. В спиновой химической кинетике при больших  $k$  внеклеточная гибель радикалов конкурирует не с геминальной рекомбинацией, а с триплет-синглетной конверсией, которая является лимитирующей стадией рекомбинации радикальных пар  $(R_A, R_B)^T$ . При больших  $k$  (при коротких временах жизни радикалов) радикальные пары гибнут, не успев перейти в синглетное состояние, необходимое для геминальной рекомбинации. Этот пример показывает принципиальную невозможность использования результатов обычной формальной химической кинетики для анализа кинетики спин-зависимых химических реакций.

Вероятности  $P^\alpha$ ,  $P^\beta$  и  $P$  зависят от магнитных параметров: от констант СТВ ( $a$ ) и разности зеемановских частот ( $\Delta\omega$ ). В сильных магнитных полях ( $\Delta\omega \gg a$ ) асимптотические значения вероятностей рекомбинации имеют вид, не зависящий от магнитных параметров

$$P_\infty^\alpha = P_\infty^\beta = (1/12)w/k \quad (10)$$

и

$$P_\infty = P_\infty^\alpha + P_\infty^\beta = (1/6)w/k, \quad (11)$$

т.е. сильные магнитные поля делают малоэффективным СТВ-механизм спиновой эволюции радикальных пар по сравнению с  $\Delta g$ -механизмом и таким образом эффективно “выключают” каналы  $T_- \rightarrow S$  и  $T_+ \rightarrow S$  триплет-синглетной конверсии. В таких условиях к геминальной рекомбинации способна только половина лишь тех радикальных пар, которые родились в  $T_0$ -состоянии.

*Радикальные пары в слабых магнитных полях*

В слабых магнитных полях ( $\Delta\omega < a$ ) из-за малой разности  $g$ -факторов органических радикалов всегда  $\Delta\omega < \omega_A, \omega_B$ . При  $\Delta\omega \ll a$  и  $\omega_A \approx \omega_B = \omega$  формулы (7) и (8) и приводятся к виду

$$P^\alpha = 2^{-4} \left( \frac{w}{3k} \right) \times \quad (12)$$

$$\times \left\{ \frac{(2k^2 + \omega^2)a^2}{k^4 + k^2(a^2 + \omega^2 - a\omega) + a^2\omega^2/4} + \frac{a^2}{k^2 + a^2 + \omega^2} \right\},$$

$$P^\beta = 2^{-4} \left( \frac{w}{3k} \right) \times$$

$$\times \left\{ \frac{(2k^2 + \omega^2)a^2}{k^4 + k^2(a^2 + \omega^2 + a\omega) + a^2\omega^2/4} + \frac{a^2}{k^2 + a^2 + \omega^2} \right\}. \quad (13)$$

Пренебрежение разностью зеемановских частот радикалов  $R_A$  и  $R_B$  эквивалентно исключению  $\Delta g$ -механизма спиновой эволюции.

В отсутствие внешних магнитных полей и магнитной релаксации сверхтонкие взаимодействия являются единственной причиной триплет-синглетной конверсии радикальных пар. При  $\omega = 0$  ( $H_0 = 0$ ) выход продукта геминальной рекомбинации

$$P(0) = 2^{-3}(w/k)[a^2/(k^2 + a^2)] = 2^{-3}(w/k)[1 + \eta^2]^{-1}, \quad (14)$$

где безразмерный параметр  $\eta = k/a$ . При  $k \ll a$  вероятность  $P(0)$  стремится к предельному значению  $2^{-3}w/k$ , которое не зависит от величины СТВ. Это согласуется с представлением о том, что для реализации спиновых эффектов необходима эффективная селекция радикальных пар, отличающихся спиновым состоянием, и такую селекцию

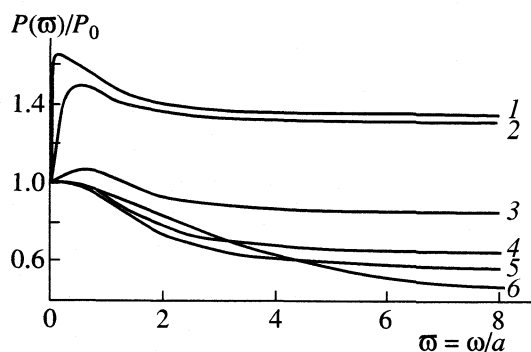


Рис. 1. Магнитнополевые зависимости отношения вероятностей рекомбинации  $P(\omega)/P_0$  триплетных радикальных пар при различных значениях  $\eta = k/a$ : 0.01 (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 0.8 (4), 1 (5), 3 (6).

осуществляет конкуренция геминальной рекомбинации и внеклеточной гибели радикалов. Если радикальные пары живут достаточно долго, то, независимо от величины константы СТВ ( $a \neq 0$ ), все они успевают перейти в синглетное состояние и образовать клеточные и внеклеточные продукты в пропорции, определяемой отношением констант  $w$  и  $k$ .

Формулы (12) и (13) работают в случае очень сильных магнитных полей, но только для радикальных пар, партнеры которых имеют одинаковые  $g$ -факторы. Для таких пар при  $H_0 \rightarrow \infty$  асимптотическое значение вероятности геминальной рекомбинации

$$P(\infty) = (w/6k)[a^2/(a^2 + 4k^2)] = (w/6k)[1 + 4\eta^2]^{-1}. \quad (15)$$

Сравнение (14) и (15) показывает, что в сильных магнитных полях эффективность СТВ-механизма триплет-синглетной конверсии радикальных пар в  $(1 + \eta^2)$  раз меньше эффективности  $\Delta g$ -механизма.

Отношение вероятностей геминальной рекомбинации в нулевом и в очень сильном магнитном поле равно

$$P(0)/P_\infty = (3/4)(1 + 4\eta^2)/(1 + \eta^2). \quad (16)$$

Оно зависит от отношения  $\eta = k/a$  и может изменяться в пределах

$$3/4 < P(0)/P_\infty < 3. \quad (17)$$

При малых значениях  $\eta \ll 1$  вероятность геминальной рекомбинации в слабых полях меньше вероятности рекомбинации в сильном магнитном поле. При  $\eta \gg 1$ , наоборот, выход продуктов рекомбинации в сильном поле меньше выхода в нулевом магнитном поле. При  $\eta^2 = 1/8$  вероятности рекомбинации в сильном и в нулевом поле совпадают и полевые зависимости становятся трудно

обнаружимыми экспериментально. При больших значениях  $\eta$  увеличение напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$  не увеличивает, а уменьшает вероятность геминальной рекомбинации триплетных радикальных пар. Это обусловлено как "выключением" переходов  $T_+ \rightarrow S$  и  $T_- \rightarrow S$ , так и уменьшением скорости конверсии  $T_0 \rightarrow S$ .

#### Магнитно-полевые зависимости выхода продукта рекомбинации

В слабых магнитных полях, удовлетворяющих условиям  $\Delta\omega < a$  полевые зависимости выхода продукта геминальной рекомбинации  $P(H)$  триплетных радикальных пар описываются формулами (12) и (13). Будем выражать эти зависимости как отношение  $P(\omega)/P(0)$ , где  $P(0)$  дается уравнением (14) и  $\omega = (\omega/a)$ . На рис. 1 представлены полевые зависимости вероятности выхода продуктов рекомбинации, рассчитанные по (12) и (13) для различных значений  $\eta$ . С ростом напряженности поля  $H_0$  и  $\omega$  полевые зависимости сильно зависят от константы скорости внеклеточной гибели радикалов  $k$  и отношения  $\eta = k/a$ . При малых  $\eta$  вероятность геминальной рекомбинации растет вначале с увеличением напряженности внешнего поля, а отношение вероятностей  $P(\omega)/P(0)$  способно даже превысить значение  $(4/3)$  и лишь затем уменьшается до значений, определяемых формулой (15).

Такая зависимость начального участка полевой зависимости выхода продукта рекомбинации определяется тем, что магнитное поле увеличивает скорость триплет-синглетной эволюции и вероятность спин-зависимой рекомбинации. При промежуточных значениях  $\eta$  отношение вероятностей вначале растет, достигает максимума в магнитных полях, сопоставимых с константой СТВ, и затем уменьшается. Подобное немонотонное поведение зависимости вероятности геминальной реакции проявилось и в решении стохастического уравнения Лиувилля, явно учитывающего пространственную динамику триплетных [14] и некоррелированных [16] радикальных пар.

При больших значениях  $\eta$  с ростом напряженности постоянного выход продукта рекомбинации сразу уменьшается и в сильных магнитных полях отношение вероятностей стремится к предельному значению  $(1/3)$ . Для радикальных пар ( $R_A, R_B$ ) с  $\Delta g \neq 0$  аналогичные полевые зависимости могут наблюдаться вплоть до магнитных полей, определяемых соотношением  $H_0 \approx a(\Delta g/g)^{-1}$ , после чего начинает преобладать  $\Delta g$ -механизм. Численные расчеты и графические построения показывают, что положения максимумов всегда попадают в диапазон  $0 < \omega < a$ .

Все полевые зависимости вероятностей геминальной рекомбинации, представленные на рис. 1,

являются суммой вероятностей переходов  $T_{+\beta} \rightarrow S\alpha$ ,  $T_{0\alpha} \rightarrow S\alpha$ ,  $T_{0\beta} \rightarrow S\beta$ ,  $T_{-\alpha} \rightarrow S\beta$  и объясняются разными полевыми зависимостями этих вероятностей. Вероятности переходов  $T_{+\beta} \rightarrow S\alpha$  и  $T_{-\alpha} \rightarrow S\beta$  всегда убывают с увеличением напряженности магнитного поля  $H_0$  и, если отсутствует обменное взаимодействие между партнерами радикальной пары ( $J = 0$ ), то они равны по величине. Вероятности переходов  $T_{0\alpha} \rightarrow S\alpha$  и  $T_{0\beta} \rightarrow S\beta$  возрастают с увеличением напряженности магнитного поля  $H_0$ , однако не равны друг другу и диапазон их изменений зависит от величины  $\eta$ . Поэтому сумма этих величин может иметь как возрастающие, так и убывающие участки.

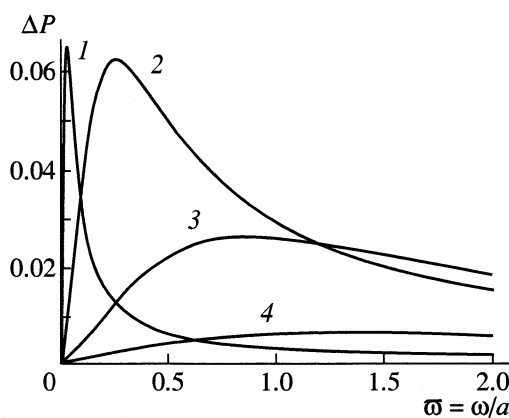
*Полевые зависимости химической поляризации ядер в слабых магнитных полях*

Изучение химической поляризации ядер (ХПЯ) в слабых магнитных полях началось практически сразу после открытия и объяснения этого явления. По аналогии со спин-зависимыми явлениями в сильном магнитном поле основными механизмами формирования слабопольной ХПЯ считались  $\Delta g$ - и СТВ-механизм. Результаты ранних экспериментальных и теоретических исследований приведены в [4]. Но уже в [4] и [8] отмечена неэффективность  $\Delta g$ -механизма спиновой конверсии в слабом магнитном поле, однако подчеркивалась важная роль обменных взаимодействий.

Сложность моделей радикальных пар, привлекаемых для изучения магнитных и спиновых эффектов в слабых магнитных полях, заставила широко использовать численные расчеты и численное моделирование. Однако результаты численных расчетов не позволяли явным образом выделить роль основных вкладов в ХПЯ в слабых магнитных полях. Например, наличие максимумов на полевых зависимостях ХПЯ приписывалось пересечению  $T_{\pm}$ - и S-термов радикальной пары и принималось как доказательство существования обменных взаимодействий в радикальной паре.

Из формул (7), (8), (12) и (13) следует, что в слабых магнитных полях вероятности образования диамагнитных молекул, отличающихся ориентацией ядерного спина  $\alpha$  или  $\beta$ , различны. Следовательно, и в продуктах геминальной рекомбинации, и в продуктах внеклеточных реакций должна создаваться химическая поляризация ядер разного знака. Поскольку в радикальной паре ( $R_A, R_B$ ) есть лишь один ядерный спин в радикале  $R_A$ , то в продуктах реакций формируется интегральная ХПЯ даже при  $\Delta g = 0$ . Если  $J = 0$ , то вероятности переходов  $T_{+\beta} \rightarrow S\alpha$  и  $T_{-\alpha} \rightarrow S\beta$  одинаковы и ХПЯ создается лишь за счет разности скоростей переходов  $T_{0\alpha} \rightarrow S\alpha$  и  $T_{0\beta} \rightarrow S\beta$ .

Обычно поляризацию частиц со спином  $S = 1/2$  характеризуют коэффициентом  $P = (P^\alpha - P^\beta)/(P^\alpha +$



**Рис. 2.** Магнитнополевые зависимости интегральной химической поляризации ядер  $\Delta P$  продуктов рекомбинации при различных значениях  $\eta = k/a$ : 0.01 (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 1 (4).

$+ P^\beta)$ ; величина поляризации определяется разностью вероятностей  $\Delta P = P^\alpha - P^\beta$ . Из (12) и (13) следует, что  $\Delta P$  имеет вид:

$$\Delta P = 2^{-3} \frac{w}{3k} \times \frac{a^3 \omega k^2 (2k^2 + \omega^2)}{[k^4 + k^2(a^2 + \omega^2) + a^2 \omega^2/4]^2 - (a\omega k^2)^2} \quad (18)$$

На рис. 2 показаны полевые зависимости интенсивности сигнала ХПЯ, т.е. величины  $\Delta P$ , в продуктах геминальной рекомбинации при различных значениях константы внеклеточной гибели радикалов  $\eta = k/a$ . Видно, что ядерная поляризация  $\Delta P = 0$  в отсутствие внешнего магнитного поля  $H_0$ , затем увеличивается с ростом  $H_0$ , достигает максимума в полях  $\omega < a$  и затем уменьшается. Для триплетных радикальных пар в слабых магнитных полях знак ХПЯ совпадает со знаком константы СТВ ( $a$ ).

Величина сигнала ХПЯ в продуктах геминальной рекомбинации зависит от четырех параметров:  $a, k, \omega$  и  $w$ . Характер этих зависимостей не позволяет получить аналитические выражения для положений экстремальных значения  $\Delta P$ . При малых значениях  $a, k, \omega$  их начальный рост приводит к увеличению  $\Delta P$ , далее  $\Delta P$  и ядерная поляризация достигают максимального значения и при дальнейшем увеличении того же самого параметра ядерная поляризация уменьшается до нуля. Такой характер слабопольной ХПЯ объясняется конкуренцией основных процессов, происходящих в радикальной паре: триплет-синглетная конверсия радикальных пар, их спин-зависимая геминальная рекомбинация и неселективная гибель радикалов во внеклеточных процессах. Подобные изменения полевых зависимостей слабопольной ХПЯ наблюдались экспериментально при ва-

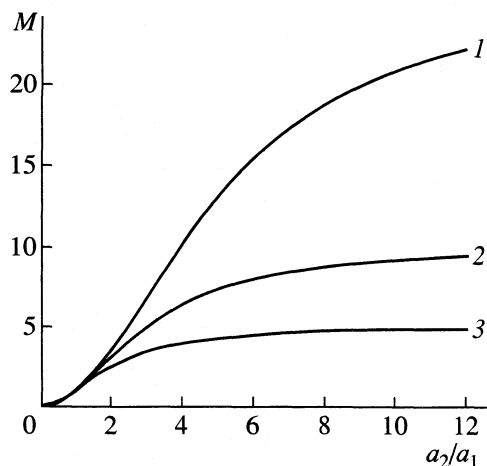


Рис. 3. Магнитный изотопный эффект: зависимости отношения  $M$  вероятностей рекомбинации триплетных радикальных пар от отношения констант СТВ ( $a_2/a_1$ ) при различных значениях времени жизни радикальной пары:  $a_1\tau = 0.2$  (1), 0.33 (2), 0.5 (3).

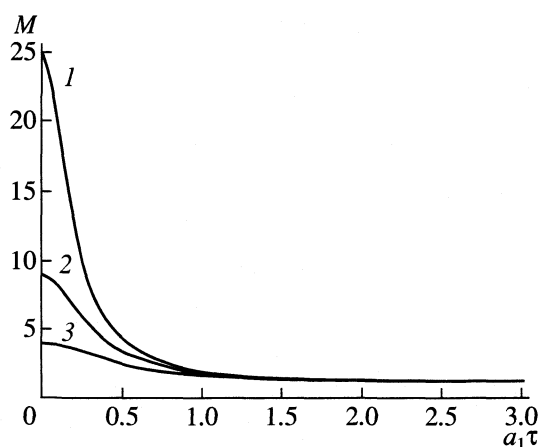


Рис. 4. Магнитный изотопный эффект: зависимости отношения  $M$  вероятностей рекомбинации от времени жизни радикальной пары при различных значениях отношения констант СТВ  $a_2/a_1 = 2$  (1), 3 (2), 5 (3).

рыровании вязкости растворителя или длины алифатической цепи циклических кетонов, однако объяснялись обменным взаимодействием в радикальных парах; ясно, что это объяснение не удовлетворительно.

Значения  $\Delta P \approx 10^{-2}$ , приведенные на рис. 2, соответствуют очень большим значениям коэффициента усиления ядерной поляризации  $E = \Delta P / \Delta P^0$  из-за малости равновесной разности населенности ядерных зеемановских уровней при комнатных температурах  $\Delta P_0 \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ . Значения  $E \approx 10^3 - 10^4$  демонстрируют большие возможности СТВ в формировании очень сильной ХПЯ в слабых магнитных полях.

#### Магнитный изотопный эффект в нулевом магнитном поле

Формулы (7)–(10) позволяют оценивать зависимости изотопного фракционирования в продуктах геминальной рекомбинации от магнитных моментов и, следовательно, констант СТВ. В поле  $H_0 = 0$  эти формулы приобретают простой вид

$$P(0) = P^\alpha + P^\beta = 2^{-3W} \left( \frac{a^2}{a^2 + k^2} \right). \quad (19)$$

Для анализа влияния конкурирующих процессов на магнитный изотопный эффект удобно выбрать “стандартную” радикальную пару  $(R_A, R_B)_1$  с одним магнитным ядром, константой СТВ  $a_1$ , вероятностью геминальной рекомбинации  $P(a_1)$  и с ней сравнивать вероятность рекомбинации  $P(a_2)$  структурно идентичной радикальной пары  $(R_A, R_B)_2$ , которая отличается от первой только величиной константы СТВ ( $a_2$ ) из-за наличия другого магнитного изотопа с тем же самым ядерным спином

$I = 1/2$ . Из (19) находим отношение вероятностей геминальной реакции радикальных пар, отличающихся константами СТВ (это и есть магнитный изотопный эффект)

$$\begin{aligned} M &= \frac{P(a_2)}{P(a_1)} = \left( \frac{a_2}{a_1} \right)^2 \frac{a_1^2 + k^2}{a_2^2 + k^2} = \\ &= \Phi^2 \frac{1 + \eta_1^2}{\Phi^2 + \eta_1^2} = \Phi^2 \frac{1 + (a_1\tau)^2}{1 + \Phi^2(a_1\tau)^2}, \end{aligned} \quad (20)$$

где  $\Phi = a_2/a_1$  и  $\eta_1 = k/a_1 = (a\tau)^{-1}$  и время жизни пары  $\tau = k^{-1}$ . На рис. 3 показана зависимость  $M$  от отношения констант СТВ ( $a_2/a_1$ ). Как и следовало ожидать, при  $a_2 = 0$  отношение  $M = 0$ , так как в нулевом магнитном поле радикальные пары без магнитных ядер не испытывают спиновой конверсии и не рекомбинируют.

При очень больших константах СТВ ( $a_2$ ), при  $\Phi \rightarrow \infty$ , отношение  $M$  стремится к предельному значению  $1 + \eta_1^2$ . Это предельное значение квадратично растет с увеличением константы скорости внеклеточной гибели радикалов  $k$  и, соответственно, с уменьшением времени жизни радикальных пар  $\tau$  и показывает важную роль ухода “немагнитных” радикалов во внеклеточные продукты для эффективного разделения магнитных и немагнитных изотопов.

На рис. 4 показаны примеры зависимостей коэффициента  $M$  от времени жизни радикальных пар  $\tau = k^{-1}$ . При очень больших  $\tau$  все радикальные пары независимо от величины константы СТВ успевают переходить в синглетное состояние и образовать продукты геминальной рекомбинации. Уменьшение  $\tau$  повышает селективность разделения

магнитных и немагнитных изотопов, которая быстро растет с увеличением константы  $a_2$ . Из формулы (20) следует, что при  $a_2\tau \ll 1$  коэффициент  $M = (a_2/a_1)^2$ . Максимальные различия вероятностей рекомбинации “магнитных” и “немагнитных” радикальных пар следует ожидать при временах жизни  $\tau < a_2^{-1}$ .

Анализ графиков, приведенных на рис. 1, позволяет сделать некоторые качественные выводы о возможном влиянии слабого магнитного поля на магнитный изотопный эффект. При малых  $H_0$  разное начальное поведение выходов продуктов геминальной рекомбинации радикальных пар с разным отношением  $\eta = k/a$  свидетельствует о том, что существует область значений химических констант  $k$ , для которой слабое магнитное поле одновременно будет увеличивать вероятность рекомбинации радикальных пар с большими константами СТВ и уменьшать выход продуктов рекомбинации пар с малыми константами СТВ. Детальный анализ влияния магнитного поля на магнитный изотопный эффект требует детального и громоздкого анализа формул (7), (8), (12), (13) и будет предметом следующих публикаций.

Таким образом, нами рассчитаны вероятности  $P$  геминальной рекомбинации триплетных радикальных пар  $(R_A, R_B)^T$ , содержащих магнитное ядро со спином  $I = 1/2$ , в произвольных магнитных полях. Вероятности  $P$  описываются отношением полиномов от величин, характеризующих спиновую, химическую и пространственную динамику радикалов.

Для триплетных радикальных пар внеклеточная гибель радикалов конкурирует не только с геминальной спин-зависимой рекомбинацией, но и с процессом триплет-синглетной конверсии. Поэтому внеклеточные реакции являются самым эффективным способом управления магнитными и спиновыми явлениями.

В зависимости от отношения  $\eta = k/a$  слабое магнитное поле может как увеличивать, так и уменьшать вероятность клеточной рекомбинации триплетных радикальных пар.

В слабых магнитных полях сверхтонкое взаимодействие способно формировать интегральную ХПЯ в продуктах реакций радикальных пар, партнеры которых не связаны обменным взаимодействием и имеют одинаковые  $g$ -факторы. Знак

ХПЯ определяется знаком константы СТВ, а максимум ХПЯ проявляется в магнитных полях, сопоставимых с величиной константы СТВ.

В нулевом магнитном поле величина магнитного изотопного эффекта определяется конкуренцией триплет-синглетной конверсии радикальных пар и процессом внеклеточной гибели радикалов. Обогащение продуктов рекомбинации магнитными изотопами квадратично увеличивается с ростом константы СТВ.

Уменьшение времени жизни радикальных пар снижает выход клеточных продуктов, но резко увеличивает их изотопное обогащение.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32753).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buchachenko A.L. // J. Phys. Chem. 2001. V. A105. P. 9995.
2. Buchachenko A.L. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 2507.
3. Steiner U.E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 51.
4. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974. 246 с.
5. Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 603.
6. Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 18292.
7. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 9. С. 1646.
8. Бучаченко А.Л., Молин Ю.Н., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
9. Brocklehurst B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. 1869.
10. Brocklehurst B., McLauchlan K.A. // Int. J. Rad. Biol. 1996. V. 69. P. 3.
11. Timmel C.R., Till U., Brocklehurst B. et al. // Mol. Phys. 1998. V. 95. P. 71.
12. Till U., Timmel C.R., Brocklehurst B., Hore P.J. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 298. P. 7.
13. Timmel C.R., Cintolesi F., Brocklehurst B., Hore P.J. // Ibid. 2001. V. 334. P. 387.
14. Hansen M.J., Pedersen J.B. // Ibid. 2002. V. 361. P. 219.
15. Бердинский В.Л. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1713.
16. Сарваров Ф.С., Салихов К.М. // Сообщения по кинетике и катализу. 1976. V. 4. P. 33.

## КИНЕТИКА ИНАКТИВАЦИИ ГЛЮКОЗО-6-ФОСФАТ-ДЕГИДРОГЕНАЗЫ В РАСТВОРАХ НИЗКОЧАСТОТНЫМ УЛЬТРАЗВУКОМ

© 2003 г. Ж. В. Рачинская, Е. И. Карасёва, Д. И. Метелица\*

*Национальная академия наук Белоруссии, Институт биоорганической химии, Минск*

*E-mail: meteliza@iboch.bas-net.by*

Поступила в редакцию 25.09.2002 г.

Проведено сравнительное изучение кинетики инактивации растворов глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназы (Г6ФДГ) в средах с разными рН (6–9.1) при температурах 36–50° С и воздействии низкочастотного ультразвука (20.8 кГц, 62 Вт/см<sup>2</sup>) и кинетики термоинактивации фермента в тех же условиях. Сложный процесс инактивации Г6ФДГ охарактеризован эффективными константами скорости первого порядка в (мин<sup>-1</sup>):  $k_{ин}$  – суммарная (общая) инаktivация,  $k_{ин}^*$  – термоинаktivация и  $k_{ин}(уз)$  – ультразвуковая инаktivация. Установлено, что все три константы скорости сильно уменьшаются с разбавлением фермента от 20 до 3 нМ в 0.1 М фосфатном буфере, рН 7.4; величина  $k_{ин}$  возрастает с увеличением исходной удельной мощности УЗ от 53 до 65 Вт/см<sup>2</sup>; во всех случаях  $k_{ин} > k_{ин}^*$ ; обе константы увеличиваются с ростом рН в диапазоне 6–9.1. Показано, что все три константы скорости инаktivации Г6ФДГ возрастают с увеличением температуры, а зависимости  $k_{ин}$  и  $k_{ин}^*$  от температуры в координатах Аррениуса претерпевают излом, приходящийся на 44°С, отражающий две фазы инаktivации. Установлено, что значение  $E_{акт}$  процесса потери активности фермента при его озвучивании существенно ниже, чем при термической обработке Г6ФДГ при разных начальных концентрациях белка (3–20 нМ). Получено согласие кинетических закономерностей с ассоциативно-диссоциативной схемой инаktivации субъединичной Г6ФДГ.

Широкое использование ультразвука (УЗ) в медицинской диагностике, терапии и биотехнологии вызывает острую необходимость изучения его влияния на ферменты и другие биологически важные объекты на молекулярном уровне [1–3]. В нашей лаборатории проводятся систематические кинетические исследования УЗ-инаktivации пероксидазы хрена [4, 5], тиреоид-пероксидазы человека [6], каталазы печени быка [7] и уреазы соевых бобов [8–10] в связи с большой практической важностью перечисленных объектов в медицине и иммунобиотехнологии. Проведенные исследования [2, 4–10] показали важную роль молекулярной массы, структуры, концентрации фермента и свойств среды (рН, присутствие органических соразтворителей) в кинетике УЗ-инаktivации биокатализаторов. Особую роль в процессе инаktivации ферментов в поле УЗ-кавитации играет их олигомерная структура, как это было показано на примерах тетрамерной каталазы [7] и гомогексамерной уреазы [8–10].

Глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназа (Г6ФДГ, КФ 1.1.1.49) содержится во всех клетках организма человека и животных, играет ключевую роль в пентозофосфатном цикле, так как поставляет никотинамидадениндинуклеотидфосфат восстановленный (НАДФ · Н) для синтеза жирных кислот

[11]. Фермент широко используется в качестве генетического маркера и меняет свой изоферментный состав в опухолях [12], применяется в иммунобиотехнологии в качестве маркера антигенов в гомогенном иммуноферментном анализе [12, 13]. Г6ФДГ из разных природных источников является димерным белком, что отражается на ее термической устойчивости. Термоинаktivация Г6ФДГ и ее многочисленных конъюгатов со стероидами детально изучена ранее в водных и мицеллярных средах [14–21].

По перечисленным выше причинам Г6ФДГ выбрана в качестве объекта для изучения кинетики ее инаktivации в водных растворах при воздействии кавитации, создаваемой низкочастотным УЗ (20.8 кГц) при его удельной мощности 53–65 Вт/см<sup>2</sup>. Выбор частоты УЗ обусловлен широким применением в медицинской практике низкочастотного ультразвука (20–27 кГц) для реканализации сосудов при инфаркте миокарда, остром тромбозе периферических артерий и глубоком тромбозе вен [22].

Целью данной работы было изучение кинетики инаktivации Г6ФДГ в буферных растворах при их УЗ-обработке (20.8 кГц) и влияния на этот процесс удельной мощности УЗ, начальной концентрации фермента, рН среды и температуры.

В качестве количественных характеристик инактивации Г6ФДГ использованы константы скорости первого порядка ( $\text{мин}^{-1}$ ):  $k_{\text{ин}}$  – общая (суммарная),  $k_{\text{ин}}^*$  – термическая и  $k_{\text{ин}}(\text{уз})$  – УЗ-инактивация белка. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при описании УЗ-инактивации других ферментов – пероксидазы хрена [4, 5], тиреоид-пероксидазы человека [6], уреазы [8–10] и каталазы [7].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты.** Использовали Г6ФДГ из *Leuconostoc sp 5*, производства НПО “Фермент” (Вильнюс, Литва) с удельной активностью 465 ед/мг белка при 30°C и рН 7.8. Для определения концентрации фермента использовали коэффициент его поглощения  $A_{1\text{см}}^{1\%}(280\text{ нм}) = 11.5$  [21]. Применяли глицин, глюкозо-6-фосфат (ГФ) и никотинамидадениндинуклеотидфосфат окисленный (НАДФ<sup>+</sup>) фирмы “Reanal” (Венгрия). Все остальные реактивы были производства “Реахим” (Россия).

**УЗ-обработка растворов Г6ФДГ.** Для озвучивания растворенного фермента в непрерывном режиме использовали УЗ-генератор “Virsonic-Model 16-850” (США) с рабочей частотой 20.8 кГц. Озвучивание растворов проводили при 36–50°C, используя исходную удельную мощность УЗ от 53 до 65 Вт/см<sup>2</sup>, что соответствовало амплитуде торца волновода 19.0–44.7 мкм.

Термоинактивацию и УЗ-обработку растворов Г6ФДГ в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7.4) проводили в стеклянном стакане высотой 7.5 см и диаметром 3.2 см, погружая волновод в 30 мл раствора (высота 3.5 см) таким образом, что расстояние торца волновода от дна сосуда составляло 1.5 см. Концентрации Г6ФДГ в растворе составляли 3, 5, 10 или 20 нМ. При изучении инактивации фермента в зависимости от исходной удельной мощности УЗ и величины рН раствора, концентрация Г6ФДГ равнялась 10 нМ. Растворы озвучиваемой Г6ФДГ были насыщены воздухом, что обеспечивало практически постоянную концентрацию O<sub>2</sub> (~10<sup>-4</sup> М по данным [23]).

В ходе термоинактивации и при УЗ-обработке раствора Г6ФДГ стакан с раствором тщательно термостатировали, так что озвучивание системы в течение 30–120 мин не приводило к повышению температуры смеси больше, чем на 1 К. По ходу термоинактивации и УЗ-обработки из раствора фермента отбирали аликвоты для определения начальной (A<sub>0</sub>) и остаточной (A) активности Г6ФДГ при той же температуре, при которой обрабатывали раствор.

**Определение начальной и остаточной активности Г6ФДГ.** Значения A<sub>0</sub> и A в ходе инактивации фермента определяли в 0.1 М NaOH-глициновом буфере (рН 9.1) помещая анализируемую

смесь общим объемом 1.5 мл в кювету фотометра КФК.3 (Россия) с термостатируемым кюветным отделением и цифровой индикацией оптической плотности. Анализируемая смесь содержала специально определенные оптимальные концентрации реагентов: 1.4 нМ Г6ФДГ, 4.0 мМ ГФ, 0.5 мМ НАДФ<sup>+</sup>. Первый отсчет начинали через 10 с после введения в раствор аликвоты исходной или инактивированной Г6ФДГ и вели реакцию 1 мин, регистрируя рост полосы поглощения продукта реакции НАДФ·Н на длине волны 340 нм. Начальные скорости реакции определяли по начальным линейным участкам роста оптической плотности и вычисляли относительные величины A/A<sub>0</sub> в процентах.

**Количественная характеристика Г6ФДГ при ее УЗ-обработке в водных растворах.** Суммарную (температурную и ультразвуковую) инактивацию Г6ФДГ характеризовали константой скорости  $k_{\text{ин}}$ , которую определяли из полулогарифмических анаморфоз зависимостей A/A<sub>0</sub> от времени озвучивания растворов в определенных условиях при заданных температурах. Термическую инактивацию Г6ФДГ характеризовали константами скорости  $k_{\text{ин}}^*$ , которые определяли из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых изменения A/A<sub>0</sub> при термоинактивации фермента. Эффективные константы скорости  $k_{\text{ин}}(\text{уз})$  вычисляли как разность между  $k_{\text{ин}}$  и  $k_{\text{ин}}^*$ :  $k_{\text{ин}}(\text{уз}) = k_{\text{ин}} - k_{\text{ин}}^*$ , предполагая, что  $k_{\text{ин}}^*$  и  $k_{\text{ин}}(\text{уз})$  взаимонезависимы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Каталитическая активность Г6ФДГ в дегидрировании ГФ изучена при разных рН NaOH-глицинового буфера (ГБ) в интервале 8.6–10.6 при 20°C и начальных концентрациях реагентов: 1.4 нМ Г6ФДГ, 4.0 мМ ГФ и 0.6 мМ НАДФ<sup>+</sup>. Начальная скорость реакции  $v_0$  максимальна в области рН 9.1–10, что соответствует полученным ранее данным [15, 19, 20]. При всех значениях рН (0.1 М NaOH-глициновый буфер) зависимости  $v_0$  от начальной концентрации ГФ описываются уравнением Михаэлиса–Ментен при фиксированной концентрации кофактора НАДФ<sup>+</sup> (0.6 мМ), что подтверждается зависимостью в двойных обратных координатах Лайнуивера–Берка, полученной при рН 9.1 (рис. 1). По данным рис. 1 определена каталитическая константа  $k_{\text{кат}} = 550\text{ с}^{-1}$  и константа Михаэлиса  $K_m$  (по ГФ), равная 0.71 мМ. При фиксированной концентрации субстрата (3.0 мМ) в тех же условиях изучена зависимость  $v_0$  от начальной концентрации кофактора НАДФ<sup>+</sup>, которая подчиняется уравнению Михаэлиса–Ментен, из линейной трансформации этой зависимости в координатах Лайнуивера–Берка вычислены  $k_{\text{кат}} = 570\text{ с}^{-1}$  и константа Михаэлиса  $K_m$  (по НАДФ<sup>+</sup>),

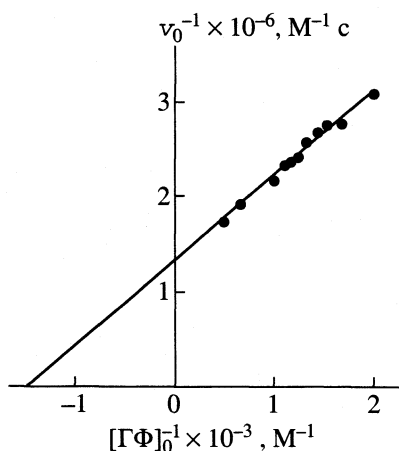


Рис. 1. Зависимость начальной скорости дегидрирования глюкозо-6-фосфата (ГФ) от его начальной концентрации при 20°C в NaOH-глициновом буфере (рН 9.1);  $[Г6ФДГ]_0 = 1.4$  нМ,  $[НАДФ^+]_0 = 0.6$  мМ.

равная 0.034 мМ. Полученные величины  $k_{кат}$  и констант Михаэлиса по ГФ и НАДФ<sup>+</sup> хорошо согласуются с определенными ранее для Г6ФДГ из *Leucosporium sp 5*, [15, 19, 20].

На основании полученных кинетических данных выбраны следующие оптимальные условия для определения начальной ( $A_0$ ) и частичной ( $A$ ) активности Г6ФДТ при 20°C и более высоких температурах: 0.1 М NaOH-глициновый буфер (рН 9.1), 1.4 нМ Г6ФДГ, 4.0 мМ ГФ и 0.5 мМ НАДФ<sup>+</sup>. Как видим, выбранные концентрации ГФ и НАДФ<sup>+</sup> существенно превышают величины  $K_m$ , равные соответственно 0.71 и 0.034 мМ.

На рис. 2 показаны полулогарифмические анаморфозы кинетических зависимостей падения активности Г6ФДГ при обработке ее раствора в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7.4) ультразвуком при 39°C и разных исходных удельных мощностях УЗ. Как видно, процесс инактивации Г6ФДГ обнаруживает три четко выраженных стадии: лаг-период, продолжительность которого уменьшается с ростом интенсивности УЗ; вторая быстрая стадия, скорость которой зависит от мощности УЗ, и третья медленная стадия потери активности фермента.

В дальнейшем, как правило, обработку растворов Г6ФДГ проводили при исходной мощности УЗ 62 Вт/см<sup>2</sup> и из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых определяли для второй стадии константу скорости суммарной инактивации  $k_{ин}$ . Ясно, что Г6ФДГ при повышении температуры от 36 до 50°C претерпевает термоинактивацию [14–21]. По этой причине во всех случаях параллельно с инактивацией фермента при его озвучивании изучали термическую инактивацию в аналогичных условиях и сопоставляли кинетические данные, полученные в обоих случаях.

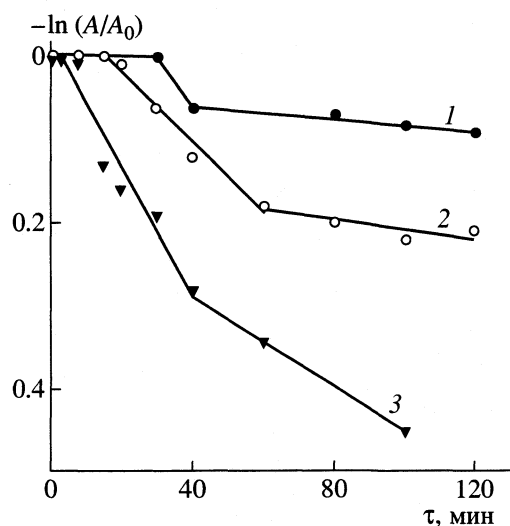


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых инактивации Г6ФДГ (10 нМ) при УЗ-обработке ее растворов в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7.4) при 39°C и разных исходных мощностях УЗ: 1 – 53, 2 – 62, 3 – 65 Вт/см<sup>2</sup>.

На рис. 3а показаны полулогарифмические анаморфозы термоинактивации Г6ФДГ при 36°C в фосфатном буфере (рН 7.4) при различных концентрациях фермента. Видно, что в течение 2 ч Г6ФДГ в высоких концентрациях термостабильна, но с разбавлением фермента после лаг-периода его активность резко падает, а сама инактивация характеризуется двумя стадиями. На рис. 3б представлены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых инактивации озвученного фермента: инактивация наблюдается при всех концентрациях, лаг-период сокращается с уменьшением концентрации фермента, а скорость инактивации во второй фазе процесса увеличивается с разбавлением Г6ФДГ от 20 до 3 нМ.

При тех же концентрациях Г6ФДГ (3, 5, 10 и 20 нМ) ее термическая и УЗ-инактивация изучены при 39, 44 и 50°C. Общий характер кинетических зависимостей аналогичен: при 39°C не проявляется термоинактивация Г6ФДГ для ее концентраций 20 и 10 нМ, однако, УЗ-инактивация происходит при всех указанных температурах. На рис. 4 показаны полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых термо- и УЗ-инактивации фермента при 50°C и различных концентрациях Г6ФДГ. Примечательно, что при озвучивании фермента (рис. 4б) лаг-период исчезает, а скорости инактивации Г6ФДГ резко возрастают.

На рис. 5а показаны зависимости  $k_{ин}$  от  $[Г6ФДГ]_0$ . Концентрирование Г6ФДГ при всех температурах повышает его устойчивость. Аналогичный ход зависимостей получен для  $k_{ин}^*$ , причем во всех случаях  $k_{ин}^* < k_{ин}$ . На рис. 5б сравнены профили зави-



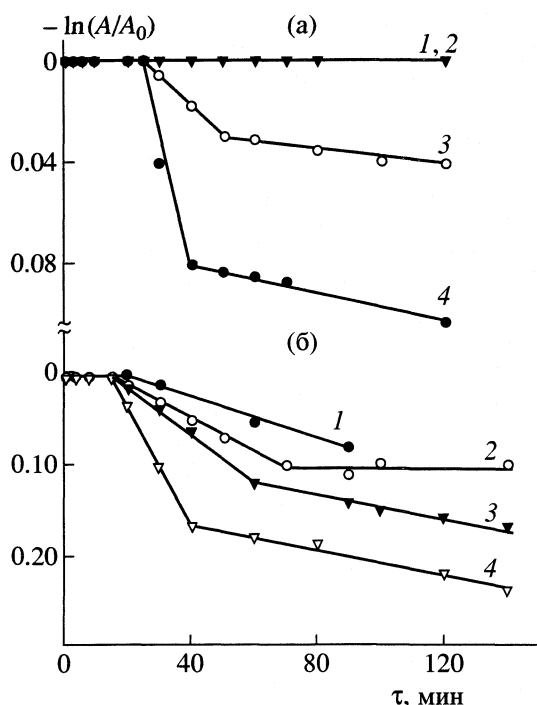


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых термо- (а) и ультразвуковой (б) инактивации Г6ФДГ в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7.4) при 36°C и разных концентрациях фермента: 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5, 4 – 3 нМ; УЗ – 62 Вт/см<sup>2</sup>.

симостей  $k_{ин}(уз) = k_{ин} - k_{ин}^*$  от начальной концентрации Г6ФДГ при различных температурах. Как следует из сравнения рис. 5а и б, ультразвуковая составляющая инактивации фермента весьма значительна и возрастает с его разбавлением и повышением температуры, при которой проводится озвучивание раствора Г6ФДГ.

Зависимости на рис. 5 не являются неожиданными. Снижение эффективных констант скорости  $k_{ин}$  и  $k_{ин}(уз)$  с увеличением концентрации ферментов известно и многократно показано нами для озвучиваемых пероксидазы хрена [4, 5], тиреоид-пероксидазы человека [6], тетрамерной каталазы [7] и гомогексамерной уреазы [9, 10]. Наиболее вероятное объяснение снижения  $k_{ин}$  и  $k_{ин}(уз)$  связано с самоассоциацией белков в агрегаты, которые более устойчивы к воздействию температуры и УЗ-кавитации, инициирующей активные свободные радикалы  $HO_2^{\cdot}$  и  $HO^{\cdot}$  в присутствии кислорода в водной среде [1–3]. В случае олигомерных ферментов–димерных Г6ФДГ и тиреоид-пероксидазы человека, тетрамерной каталазы и гомогексамерной уреазы – характер зависимости констант скорости инактивации от концентрации биокатализаторов может объясняться также ее влиянием на диссоциацию субъединичных белков на тримеры, димеры и отдельные субъединицы,

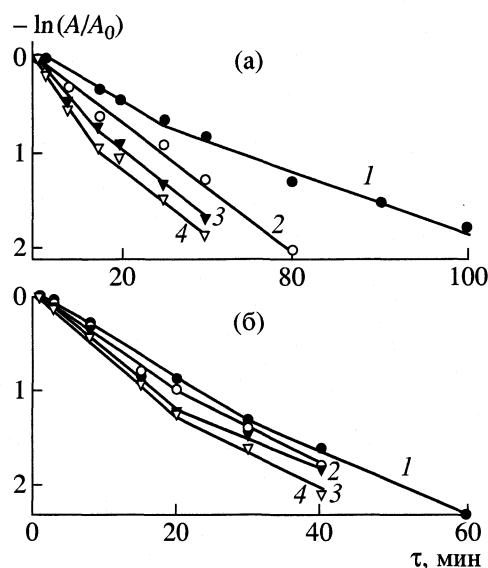


Рис. 4. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых термоинактивации Г6ФДГ при 50°C; остальные условия и обозначения см. рис. 3.

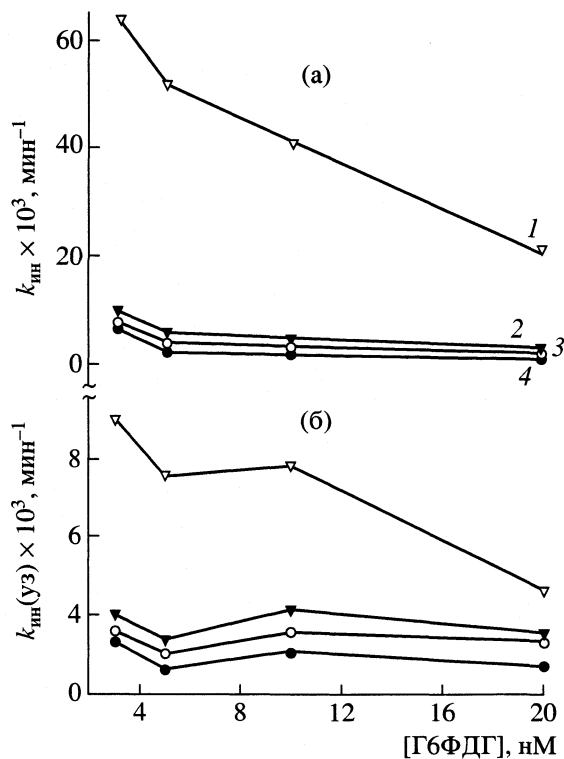
что косвенно подтверждается зависимостью констант скорости термоинактивации олигомеров от их концентрации, когда разрушающее действие УЗ отсутствует вообще [14, 16, 19, 21].

На рис. 6 в координатах Аррениуса представлены температурные зависимости констант скорости суммарной инактивации и термоинактивации Г6ФДГ в интервале 36–50°C. Как видно, при термоинактивации и УЗ-обработке Г6ФДГ наблюдается аналогичный температурный ход констант скорости  $k_{ин}$  и  $k_{ин}^*$ , отражающий следующие закономерности: 1) значение  $k_{ин}$  всегда выше  $k_{ин}^*$ , 2) в обоих случаях значения констант скорости инактивации фермента снижаются с ростом его концентрации от 3 до 20 нМ, 3) зависимости обнаруживают точку излома, в обоих случаях приходящуюся на 44°C, что характерно для Г6ФДГ [14, 16, 21] и многих других субъединичных ферментов [14].

Необходимо отметить, что, применяя уравнение Аррениуса–Эйринга [24]:

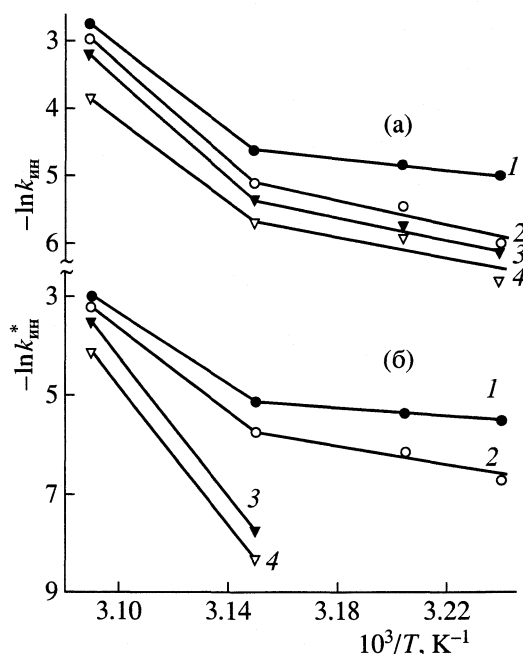
$$k_{ин} = (kT/h)\exp(-\Delta G^*/RT) = \\ = (kT/h)\exp(\Delta S^*/R)\exp(-\Delta H^*/RT),$$

где  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  и  $\Delta G^*$  – изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при формировании активированного комплекса, к инактивации ферментов и ферментативным реакциям, следует помнить, что вследствие неэлементарности этих процессов, константы скорости  $k_{ин}$  и параметры, определяемые из их температурных зависимостей, всегда являются эффективными величинами, отражающими всю сложность характеризующей макроста-



**Рис. 5.** Зависимости эффективных констант скорости суммарной инактивации Г6ФДГ при озвучивании фермента в 0.1 М фосфатном буфере, рН 7.4 (а) и эффективных констант скорости  $k_{инн}(УЗ)$  (б) от начальной концентрации Г6ФДГ при разных температурах: 1 – 50, 2 – 44, 3 – 39, 4 – 36°C (УЗ – 62 Вт/см<sup>2</sup>).

дии (наличие промежуточных, внешне не проявляемых микростадий, влияние растворителя и “организованного” окружения фермента – ассоциаты, мицеллы, липосомы, мембраны) [25]. С учетом этого и небольшого температурного интервала исследования термо- и УЗ-инактивации все же имеет смысл оценить эффективные энергии активации для суммарного процесса термоинактивации и УЗ-инактивации Г6ФДГ. Такое сравнение приведено в табл. 1, из которой следует, что во всех трех случаях величина  $E_{акт}$  до точки излома (36–44°C) существенно ниже, чем после нее



**Рис. 6.** Зависимости эффективных констант скорости суммарной инактивации Г6ФДГ (а) и термоинактивации (б) от температуры в координатах Аррениуса в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7.4) при разных концентрациях фермента: 1 – 3, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20 нМ (УЗ – 62 Вт/см<sup>2</sup>).

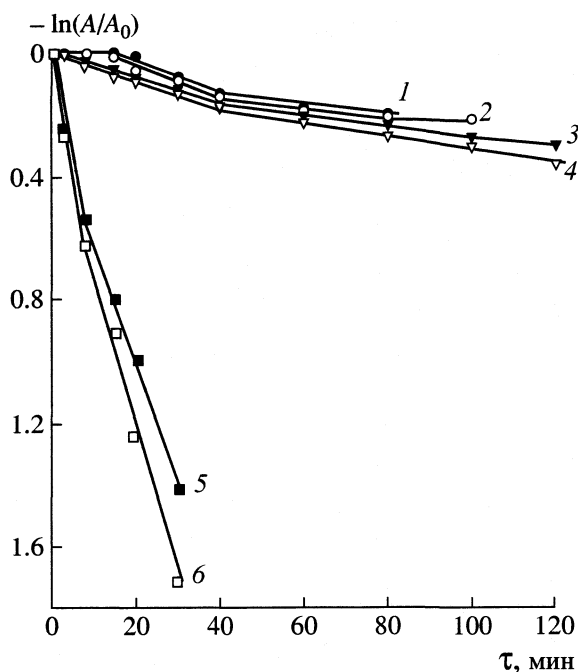
(44–50°C). В ходе термоинактивации наблюдается увеличение  $E_{акт}$  с ростом концентрации Г6ФДГ от 3 до 20 нМ, в то время как при суммарной инактивации и для ее УЗ-составляющей значения  $E_{акт}$  проходят через максимум 5 нМ.

Из табл. 1 следует, что величины  $E_{акт}$  при концентрациях Г6ФДГ, составляющих 5–20 нМ, минимальны для УЗ-составляющей процесса, выше – для суммарной инактивации и существенно возрастают при термоинактивации фермента, т.е. озвучивание белка всегда снижает активационный барьер его трансформации по сравнению с термическим воздействием на фермент. Изломы на температурных зависимостях (рис. 6) свидетельствуют о сходной природе двух фаз инактивации при термической и УЗ-обработке белка.

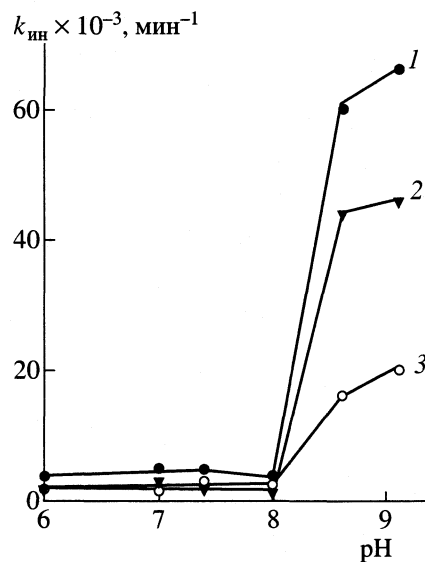
**Таблица 1.** Энергии активации (ккал/моль) процессов суммарной, термической и ультразвуковой инактивации Г6ФДГ в 0.1 М фосфатном буфере (рН 7.4) при  $t < 44^\circ\text{C}$  (I) и  $t > 44^\circ\text{C}$  (II)

[Г6ФДГ], нМ	Суммарная инактивация		Термоинактивация		УЗ-инактивация	
	I	II	I	II	I	II
3.0	8.6	61.4	8.4	70.6	8.8	41.0
5.0	19.6	79.8	21.5	83.8	22.0	47.5
10.0	17.4	71.6	–	139.9	15.4	31.7
20.0	18.7	61.0	–	138.6	13.6	17.5

Примечание. Озвучивание растворов фермента при 35–50°C (удельная мощность 62 Вт/см<sup>2</sup>).



**Рис. 7.** Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых инактивации Г6ФДГ (10 нМ) при озвучивании ее растворов (62 Вт/см<sup>2</sup>) при 39°C и разных значениях pH растворов: 1 – 8.0, 2 – 7.4, 3 – 7.0, 4 – 6.0 (0.1 М фосфатный буфер); 5 – 8.6, 6 – 9.1 (0.1 М NaOH-глициновый буфер).



**Рис. 8.** Зависимости эффективных констант скорости инактивации Г6ФДГ (10 нМ) от pH буферных растворов при 39°C и их озвучивании (62 Вт/см<sup>2</sup>); 1 – суммарная инактивация ( $k_{ин}$ ), 2 –  $k_{ин}^*$ , 3 –  $k_{ин}(уз)$ .

На рис. 7 показаны полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых УЗ-инактивации Г6ФДГ при ее обработке при 39°C в буферных растворах при разных значениях pH. Видно, что инактивация проходит медленно при pH 6.0–8.0 (0.1 М фосфатный буфер) и сильно ускоряется при pH 8.6 и 9.1 (0.1 М NaOH-глициновый буфер). Аналогичные кинетические зависимости получены в тех же условиях для термоинактивации Г6ФДГ. На рис. 8 и в табл. 2 сравнены константы скорости инактивации Г6ФДГ. Из рис. 8 следует, что Г6ФДГ наиболее стабильна к воздействию УЗ и температуры в интервале pH 6–8, в то время как ее суммарная, термо- и УЗ-инактивация сильно возрастают при pH 8.6 и 9.1, т.е. в области, где фермент проявляет максимальную каталитическую активность, а значит, наибольшую конформационную лабильность. Устойчивость Г6ФДГ в кислых средах неудивительна, так как фермент содержит много кислых аминокислотных остатков, что хорошо согласуется с относительно низкими значениями изоэлектрических точек для Г6ФДГ из разных источников в диапазоне 4.6–6.2 [26].

Доля УЗ-составляющей в суммарной инактивации Г6ФДГ меняется при разных pH среды и возрастает от 26–30% при pH 8.6–9.1 до 50–60% при pH 6.0–7.4, т.е. в кислых средах УЗ-инактивация

Г6ФДГ относительно возрастает в процессе потери активности фермента.

Совокупность представленных экспериментальных данных о термической и УЗ-инактивации Г6ФДГ и влияния на эти процессы концентрации фермента, температуры озвучивания его растворов и pH среды, а также литературные сведения о строении и свойствах Г6ФДГ из разных источников [26, 27] и термической инактивации Г6ФДГ и их конъюгатов в разных средах [14–21] дают возможность обсудить упрощенную схему инактивации Г6ФДГ при ее обработке ультразвуком.

Все полученные нами кинетические данные о суммарной и УЗ-инактивации Г6ФДГ полностью согласуются с диссоциативной схемой потери активности этого субъединичного фермента [14, 28, 29]. По-

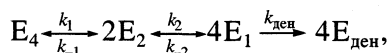
**Таблица 2.** Константы скорости (мин<sup>-1</sup>) инактивации Г6ФДГ (10 нМ) при 39°C

pH	$k_{ин} \times 10^3$	$k_{ин}^* \times 10^3$	$k_{ин}(уз) \times 10^3$
6.0	4.0	2.0	2.0
7.0	5.0	3.0	2.0
7.4	5.0	2.0	3.0
8.0	4.0	1.5	2.5
8.6	60.0	44.0	16.0
9.1	66.0	46.0	20.0

Примечание. Значения pH 6.0–8.0 (0.1 М фосфатный буфер), 8.6 и 9.1 (0.1 М NaOH-глициновый буфер);  $k_{ин}$  – суммарная инактивация;  $k_{ин}^*$  – термоинактивация и  $k_{ин}(уз)$  – ультразвуковая инактивация (20.8 кГц, 62 Вт/см<sup>2</sup>).

казано, что при повышении концентрации Г6ФДГ в растворе существует в виде тетрамера из четырех субъединиц ( $E_4$ ), который представляет собой "димер обычного димера" [26, 30]. В стабилизации связей между димерами главную роль играют ионные взаимодействия, а между субъединицами в димерах превалируют гидрофобные взаимодействия и водородные связи. Мономер Г6ФДГ как правило каталитически не активен [27].

В упрощенном виде схему инактивации Г6ФДГ можно представить следующим образом:



где  $E_4$ ,  $E_2$ ,  $E_1$  и  $E_{\text{ден}}$  – тетрамер, димер, мономер фермента и его денатурированная форма, а  $k_i$  – константы скорости прямых и обратных стадий сложного последовательно-параллельного процесса. Предполагается, что лаг-периоду на кинетических кривых инактивации отвечает диссоциация тетрамера на димеры, которые каталитически активны и поэтому величины  $A/A_0$  не уменьшаются (см. рис. 2, 3а, 3б). После окончания лаг-периода димер диссоциирует с потерей каталитической активности; можно полагать, что экспериментально определяемая константа скорости  $k_{\text{ин}} \approx k_2$ . Процесс диссоциации димера  $E_2$  состоит из двух стадий – быстрой и медленной, что отражается в виде изломов на полулогарифмических анаморфозах кинетических кривых суммарной и термоинактивации (см. рис. 2, 3а, 3б и 4а). В последней стадии каталитически неактивный мономер фермента необратимо денатурирует.

Какую роль играет ультразвук на разных стадиях инактивации, состоящей из обратимых и необратимых последовательно-параллельных реакций? Надежно доказано, что в поле кавитации, создаваемом низкочастотным УЗ, с относительно высокими скоростями генерируются активные радикалы  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  и атом  $\text{H}^\bullet$ , превращающийся в радикал  $\text{HO}_2^\bullet$  с константой скорости:  $k(\text{H}^\bullet + \text{O}_2) = \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  [1–3, 31]. Радикал  $\text{HO}^\bullet$  играет превалирующую роль в УЗ-инактивации пероксидазы хрена [4, 5], тиреоид-пероксидазы человека [6], каталазы [7], уреазы [8–10] и многих других ферментов.

В случае Г6ФДГ в течение лаг-периода взаимодействие  $\text{HO}^\bullet$  с аминокислотными остатками фермента ароматической природы приводит к диссоциации тетрамера за счет разрушения электростатических связей. Содержание ароматических аминокислотных остатков в Г6ФДГ довольно велико: 36–50 Тир, 40–64 Фен, 14–26 Гис и 8–16 Три [27].

Все перечисленные остатки с высокими скоростями реагируют с  $\text{HO}^\bullet$  [31]:

Остаток	Гис	Тир	Три	Фен
$k \times 10^{-9}, \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	1.9	12	11	6.7

Реакции  $\text{HO}^\bullet$  с ароматическими аминокислотными остатками способствуют разрушению водородных связей и нарушению гидрофобных взаимодействий, что приводит к диссоциации димера  $E_2$  до мономера  $E_1$  с потерей каталитической активности Г6ФДГ. Так как строение активного центра Г6ФДГ *Leuconostoc* sp 5, до сих пор неизвестно, делать выводы о прямой атаке радикалов  $\text{HO}^\bullet$  аминокислотных остатков в этом центре не приходится. Оценка относительного вклада свободных радикалов в УЗ-инактивацию Г6ФДГ станет возможной после исследования воздействия на этот процесс сквенджеров радикалов  $\text{HO}^\bullet$  (маннитол, этанол) и ингибиторов свободнорадикальных процессов из ряда полифенолов и их полидисульфидов, как это сделано в наших работах [4–10] для других ферментов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маргулис М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Высш. школа, 1984. 272 с.
2. Riesz P., Kondo T. // Free Rad. Biol. Med. 1992. V. 13. № 3. P. 247.
3. Margulis M. A. Sonochemistry and Cavitation. Luxemburg: Gordon and Breach, 1995.
4. Гринцевич Е.А., Адзериho И.Э., Мрочек А.Г., Метелица Д.И. // Биохимия. 2001. Т. 66. № 7. С. 913.
5. Гринцевич Е. А., Метелица Д. И. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1514.
6. Гринцевич Е.А., Сурвило Л.И., Киселева Е.П., Метелица Д.И. // Биофизика. 2001. Т. 46. № 6. С. 1038.
7. Потапович М. В., Еремин А. Н., Метелица Д. И. // Прикл. биохимия и микробиология. 2003. Т. 39. № 2.
8. Пучкаев А.В., Тарун Е.И., Адзериho И.Э. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 70.
9. Тарун Е.И., Адзериho И.Э., Метелица Д.И. // Там же. 2002. № 4. С. 72.
10. Метелица Д.И., Тарун Е.И., Лосев Ю.П. // Прикл. биохимия и микробиология. 2002. Т. 38. № 6. С. 509.
11. Дэгли С., Никольсон Д. Метаболические пути. М.: Мир, 1973. С. 115.
12. Райдер К., Тейлор К. Изоферменты. М.: Мир, 1983. С. 23, 73.
13. Enzyme-Immunoassay/Ed. by E.T. Maggio. Boca Raton: CRC Press, 1983. 295 p.
14. Метелица Д.И., Еремин А.Н. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1921.

15. *Еремин А.Н., Казилюнене Б.М., Вайткявичюс Р.К., Метелица Д. И.* // Биохимия. 1986. Т. 51. № 5. С. 856.
16. *Еремин А.Н., Метелица Д.И.* // Там же. 1986. Т. 51. № 10. С. 1612.
17. *Еремин А.Н., Карасева Е.И., Метелица Д. И.* // Прикл. биохимия и микробиология. 1989. Т. 25. № 4. С. 524.
18. *Еремин А.Н., Карасева Е.И.* // Биоорган. химия. 1991. Т. 17. № 4. С. 610.
19. *Пучкаев А.В., Метелица Д.И.* // Биохимия. 1992. Т. 57. № 3. С. 410.
20. *Пучкаев А.В., Метелица Д.И.* // Прикл. биохимия и микробиология. 1997. Т. 33. № 3. С. 262.
21. *Пучкаев А.В., Власов А.П., Метелица Д.И.* // Там же. 2002. Т. 38. № 1. С. 44.
22. *Адзерихо И.Э., Мрочек А.Г., Дмитриев В.В., Кулак А. И.* // Докл. НАН Беларуси. 1999. Т. 43. № 6. С. 79.
23. *Сычев А.Я., Скурлатов Ю.И., Исак В.Г., Хиём М.Х.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 11. С. 2938.
24. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 387–451.
25. *Лихтенштейн Г.И.* Метод спиновых меток в молекулярной биологии. М.: Наука, 1974. С. 173–194.
26. *Levy H.R.* // Adv. Enzymology. 1979. V. 48. P. 97–192.
27. *Карасева Е.И.* Оптимизация использования глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназы в иммуноферментном анализе. Дис... канд. биол. наук. Минск: ИБОХ АН БССР, 1989. 200 с.
28. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* Итоги науки и техники. Серия Биотехнология. Т. 5. Иммунизация и стабилизация биокатализаторов. /Ред. И.В. Березин М.: ВИНТИ, 1986. С. 50–86.
29. *Полторак О.М., Чухрай Е.С., Торшин И.Ю.* // Биохимия. 1998. Т. 63. № 3. С. 360.
30. *Matthews B.W., Bernhard S.A.* // Ann. Rev. Biophys. Eng. 1973. V. 2. P. 257.
31. *Пикаев А.К., Кабакчи С.А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М.: Энергоиздат, 1982. 201 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.44

О ЗНАЧЕНИЯХ КРИТИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ СИСТЕМЫ  
ЖИДКОСТЬ–ГАЗ

© 2003 г. В. А. Рабинович, Ю. Е. Шелудяк

Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации и сертификации  
веществ и материалов, Москва

Поступила в редакцию 15.10.2002 г.

Установлено различие экспериментальных значений критических показателей системы жидкость–газ и теоретических оценок для трехмерных систем. Показано, что если это различие не удастся объяснить влиянием вида потенциала взаимодействия на значения критических показателей, то единственным возможным объяснением этого различия становится предположение о фрактальной размерности физического пространства  $d_F \approx 3.1$ .

Вблизи критической точки поведение термодинамических функций различных физических систем – магнетиков, бинарных жидких смесей, индивидуальных жидкостей – определяется степенными законами вида

$$\Delta y = E|\Delta x|^\varepsilon, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – критический показатель,  $E$  – критическая амплитуда,  $\Delta y = (y - y_{cr})/y_{cr}$ ,  $\Delta x = (x - x_{cr})/x_{cr}$ ;  $y_{cr}$  и  $x_{cr}$  – значения функции  $y$  и параметра  $x$  в критической точке (температуры  $T$ , плотности  $\rho$  или давления  $p$ ). Для системы жидкость–газ приняты следующие обозначения асимптотических зависимостей для термодинамических функций на основных выделенных путях подхода к критической точке:

для теплоемкости  $C_V$  на критической изохоре при  $t > 0$  ( $A$ ) и  $t < 0$  ( $A'$ )

$$C_V/Rz_{cr} = A|t|^{-\alpha}, \quad (2)$$

для пограничной кривой в  $T$ – $p$ -диаграмме

$$\Delta p = B(-t)^\beta, \quad (3)$$

для изотермической сжимаемости на критической изохоре ( $\Gamma$ ) и пограничной кривой ( $\Gamma'$ )

$$(\partial\rho/\partial p)_T p_{cr}/\rho_{cr} = \Gamma|t|^{-\gamma}, \quad (4)$$

для критической изотермы в  $p$ – $p$ -диаграмме

$$\Delta p = D|\Delta\rho|^\delta. \quad (5)$$

Здесь  $t = (T - T_{cr})/T_{cr}$ ,  $\Delta\rho = (\rho - \rho_{cr})/\rho_{cr}$ ,  $\Delta p = (p - p_{cr})/p_{cr}$ ,  $z_{cr} = p/RT_{cr}\rho_{cr}$ ,  $R$  – газовая постоянная.

Критические показатели  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  связаны соотношениями теории подобия [1]

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (6)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \quad (7)$$

Важное значение в теории критических явлений имеют также критические показатели радиуса корреляции  $\nu$  и корреляционной функции  $\eta$ . Критические показатели термодинамических функций связаны с критическими показателями  $\nu$  и  $\eta$  следующими соотношениями [1]:

$$\alpha = 2 - d\nu, \quad (8)$$

$$\beta = (1/2)\nu(d - 2 + \eta), \quad (9)$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta), \quad (10)$$

$$\delta = (d + 2 - \eta)/(d - 2 + \eta), \quad (11)$$

где  $d$  – пространственная размерность физической системы.

До начала 1960-х годов для описания критической области реальных веществ использовали классические значения критических показателей:  $\alpha = 0$  (конечное значение теплоемкости  $C_V$  в критической точке),  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$  и  $\delta = 3$ , хотя еще в 1945 г. была отмечена предпочтительность использования критического показателя  $\beta = 1/3$  для описания пограничной кривой [2].

В 1970-е годы практически все исследователи пришли к согласию, что критические показатели реальных веществ отличаются от классических значений, а их вероятные значения лежат в пределах  $\beta = 0.355 \pm 0.007$  и  $\delta = 4.35 \pm 0.10$  [3]. Экспериментальные “компромиссные” значения критических показателей заметно отличались от принятых в это время оценок для трехмерной модели Изинга (модели решеточного газа)  $\beta = 0.3125$  и  $\delta = 5$ . Предполагалось, что дальнейшее развитие теории критических явлений приведет к согласованию экспериментальных и теоретических значений критических показателей. Разработанный Вильсоном новый подход к определению критических показателей – метод ренормализационной группы [4, 5] – вначале дал основание для таких

надежд. Первые приближенные оценки, полученные этим методом ( $\beta = 0.340$  и  $\delta = 4.46$ ) были близки к экспериментальным. Однако последующие исследования на основании различных модификаций метода ренормализационной группы и более тщательного анализа рядов трехмерной модели Изинга [6, 7] привели к постепенному сближению теоретических оценок критических показателей. Последние наиболее надежные теоретические оценки критических показателей трехмерных систем лежат в узких пределах:

$$\begin{aligned} \nu &= 0.631 \pm 0.001, & \eta &= 0.0375 \pm 0.025, \\ \alpha &= 0.107 \pm 0.003, & \beta &= 0.327 \pm 0.002, \\ \gamma &= 1.238 \pm 0.003, & \delta &= 4.78 \pm 0.02. \end{aligned} \quad (12)$$

Поскольку надежность теоретических оценок значений критических показателей (12) не вызывала сомнений, то начался пересмотр результатов анализа экспериментальных данных. Такой пересмотр свидетельствовал о возможности описания экспериментальных данных с помощью теоретических значений критических показателей [8–11]. Поэтому, начиная с 1980-х годов, при составлении уравнений состояния для критической области реальных веществ обычно использовали фиксированные теоретические значения критических показателей.

Однако традиционно используемые методы статистической обработки экспериментальных данных не могут гарантировать надежность определения значений критических показателей. Получаемые результаты зависят от выбора значений критических параметров, области аппроксимации и вида аппроксимирующей зависимости. Простая степенная зависимость вида (1) для реальных веществ практически никогда не реализуется, а имеет место более сложный случай

$$\Delta y = E|\Delta x|^\varepsilon [1 + f(\Delta x)]. \quad (13)$$

Поэтому эффективный показатель

$$\varepsilon^{\text{ef}} = \frac{d \ln |\Delta y|}{d \ln |\Delta x|} = \varepsilon + \frac{\Delta x df(\Delta x)/d(\Delta x)}{1 + f(\Delta x)} \quad (14)$$

зависит от параметров состояния. Непосредственно из экспериментальных данных можно определить среднее значение эффективного показателя в некоторой области параметра  $\Delta x$ , например, для соседних экспериментальных точек

$$\varepsilon^{\text{ef}} = \frac{\ln |\Delta y_1| - \ln |\Delta y_2|}{\ln |\Delta x_1| - \ln |\Delta x_2|}. \quad (15)$$

Экстраполяция зависимости  $\varepsilon^{\text{ef}} = \varphi(\Delta x)$  к  $\Delta x = 0$  дает оценку значения критического показателя  $\varepsilon$ . Однако вблизи критической точки большие искажения в оценку  $\varepsilon$  может внести погрешность используемых при анализе значений критических параметров. Если при оценках эффективного по-

казателя  $\varepsilon^{\text{ef}}$  использовано значение критического параметра  $x_{\text{cr}}$ , а истинное значение критического параметра равно  $x_{\text{cr}} + a_x$ , то истинные значения эффективного показателя  $\varepsilon_1^{\text{ef}}$  связаны с предварительно полученными оценками  $\varepsilon^{\text{ef}}$  соотношением [12]

$$\varepsilon_1^{\text{ef}} = \varepsilon^{\text{ef}} [1 - a_x / (x - x_{\text{cr}})]. \quad (16)$$

В частности, в работе [13] при анализе экспериментальных данных о плотности на пограничной кривой шестифтористой серы получены два линейных участка зависимости  $\beta^{\text{ef}}(t)$ : в области  $(-t) = 2.6 \times 10^{-4} - 3.9 \times 10^{-5}$ , экстраполяция которого к  $t = 0$  дает  $\beta = 0.5$  при  $T_{\text{cr}} = 318.728$  К; и в области  $(-t) = 1.07 \times 10^{-3} - 3.5 \times 10^{-4}$ , экстраполяция которого дает  $\beta = 0.348, 0.352$  и  $0.355$  при  $T_{\text{cr}} = 318.718, 318.719$  и  $318.720$  К соответственно.

Поэтому для надежного определения значения критического показателя  $\varepsilon$  необходимо установить закономерности поведения зависимости  $\varepsilon^{\text{ef}}(\Delta x)$ . Рассмотрим эти закономерности на примере модельных уравнений состояния

$$\pi = K\tau\omega / (1 - b\omega) - a\omega^2, \quad (17)$$

$$\pi = K\tau\omega / (1 - b\omega) - a\omega^2 + c\omega^3 + d\omega^4. \quad (18)$$

Здесь  $\pi = p/p_{\text{cr}}$ ,  $\omega = \rho/\rho_{\text{cr}}$ ,  $\tau = T/T_{\text{cr}}$ ,  $K = RT_{\text{cr}}\rho_{\text{cr}}/p_{\text{cr}}$ . После перехода от переменных  $\pi, \omega, \tau$  к переменным  $\Delta\rho = \pi - 1, \Delta\rho = \omega - 1, t = \tau - 1$  уравнения (17) и (18) преобразуются к виду

$$\begin{aligned} \left(\Delta\rho - \frac{K}{1-b}t\right) \left(1 - \frac{b}{1-b}\Delta\rho\right) &= \\ &= \frac{1}{1-b}\Delta\rho^3 + \frac{K}{(1-b)^2}t\Delta\rho, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \left(\Delta\rho - \frac{K}{1-b}t\right) \left(1 - \frac{b}{1-b}\Delta\rho\right) &= \\ &= \frac{1}{1-b}\Delta\rho^5 + \frac{K}{(1-b)^2}t\Delta\rho. \end{aligned} \quad (20)$$

В уравнении (19)  $b = 1/3, K = 8/3$ , а в уравнении (20) эти коэффициенты имеют значения  $b = 0.377269$  (вычисляется по уравнению  $b(1 - 2b + 2b^2) = 0.2$ ) и  $K^{-1} = z_{\text{cr}} = 1 - b^4(4 - b)/(1 - b)^5 = 0.216232$ . По уравнениям (19) и (20) можно вычислить значения любой термодинамической функции на любом пути подхода к критической точке с любой наперед заданной точностью. Поэтому с помощью уравнений состояния (19) и (20) можно определить зависимости эффективных показателей от параметров состояния и оценить надежность экстраполяции этих зависимостей к точным значениям критических показателей  $\beta = 0.5, \delta = 3$  для уравнения (19) и  $\beta = 0.25, \delta = 5$  для уравнения (20). На рис. 1 пока-

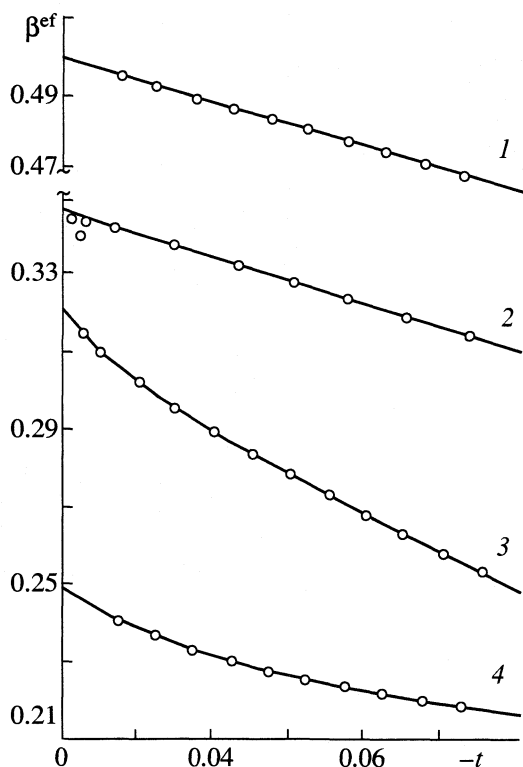


Рис. 1. Зависимости эффективного показателя пограничной кривой  $\beta^{\text{ef}}$  от температуры; 1 – уравнение Ван-дер-Ваальса (19), 2 – вода, 3 – уравнение для намагниченности алмазной решетки модели Изинга, 4 – уравнение (20).

заны зависимости  $\beta^{\text{ef}}(t)$  для уравнений состояния (19) и (20), для уравнения

$$M = 1.6|t|^{0.3225} / (1 + 0.168|t|^{0.5} + 0.432|t|),$$

полученного в работе [14] из анализа ряда для намагниченности алмазной решетки модели Изинга, а также вычисленные для разности плотностей жидкости и пара по табличным данным [15] для воды. В табл. 1 приведены оценки значений критического показателя  $\beta$  для воды и для уравнений (19) и (20) при различных способах аппроксимации зависимости  $\beta^{\text{ef}}(t)$ . Зависимости  $\beta^{\text{ef}}(t)$  для модельных уравнений состояния и решеточного газа являются монотонно возрастающими и не испытывают резких изменений вблизи критичес-

кой точки. При удачном выборе вида аппроксимационной зависимости погрешность определения  $\beta$  для модельных уравнений состояния не превышает 0.1%. Для воды зависимость  $\beta^{\text{ef}}(t)$  в области  $(-t) = 1.5 \times 10^{-3} - 1.1 \times 10^{-1}$  близка к линейной, а значения критического показателя  $\beta$ , полученные при аппроксимации зависимости  $\beta^{\text{ef}}(t)$  различными способами, лежат в узких пределах  $\beta = 0.34666 - 0.34722$ .

Эти закономерности поведения  $\beta^{\text{ef}}$  дают основания полагать, что значение критического показателя  $\beta$  реальных веществ выше предсказываемого моделью решеточного газа значения  $\beta = 0.327 \pm 0.002$ , так как зависимость  $\beta^{\text{ef}}(t)$  является возрастающей и проходит через значение  $\beta = 0.327$  на значительном удалении от критической точки (для воды при  $(-t) \approx 0.06$ ). К полученному для воды значению  $\beta$  могут быть приведены результаты работы [13] после соответствующей корректировки значения критической температуры шестифтористой серы. Результаты экстраполяции зависимостей  $\beta^{\text{ef}}(t)$  для фреона-113 ( $\beta = 0.342 \pm 0.004$  [16]) и бензола ( $\beta = 0.352 \pm 0.002$  [17]) также удовлетворительно согласуются с оценкой для воды. Проведенный в работе [18] повторный анализ литературных данных о плотности на пограничной кривой ряда веществ (Ne, HD, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) также свидетельствует о предпочтительности использования “компромиссного” критического показателя  $\beta = 0.355 \pm 0.003$  по сравнению с принятой ранее оценкой  $\beta = 0.325 - 0.327$ .

Предложенный в работе [19] подход позволяет определять эффективные показатели критической изотермы  $\delta^{\text{ef}}$  с такой же точностью, как и показатели  $\beta^{\text{ef}}$  для пограничной кривой. Суть подхода заключается в том, что газовая ветвь критической изотермы поворачивается в сторону высоких давлений, и анализируется поведение разности плотностей жидкости и газа, соответствующих одинаковым отклонениям давления от критического значения. Полученные таким образом зависимости  $\delta^{\text{ef}}(\Delta p)$  для воды, аргона и уравнений состояния (19) и (20) показаны на рис. 2. Экстраполяция этих зависимостей к  $\Delta p = 0$  дает точные значения  $\delta = 3$  для уравнения (19) и  $\delta = 5$  для уравнения (20), а для реальных веществ приводит к

Таблица 1. Оценки значений критического показателя  $\beta$  для воды и для уравнений состояния (19) и (20) при различных способах аппроксимации зависимости  $\beta^{\text{ef}}(t)$

Аппроксимационная зависимость	$\beta$	Уравнение (19)		Уравнение (20)	
		$\beta$	$\delta\beta, \%$	$\beta$	$\delta\beta, \%$
$\beta^{\text{ef}} = \beta + a_1 t $	0.34722	0.50054	0.108	0.24319	-2.72
$\beta^{\text{ef}} = \beta + a_1 t  + a_2 t ^2$	0.34704	0.50018	0.036	0.24503	-1.99
$\beta^{\text{ef}} = \beta + a_{1/2} t ^{1/2} + a_1 t $	0.34666	0.49936	-0.128	0.24987	-0.052



значению  $\delta = 4.4\text{--}4.5$ , которое заметно ниже оценки для модели решеточного газа  $\delta = 4.78 \pm 0.02$ .

Таким образом, критические показатели реальных веществ отличаются от теоретических оценок для трехмерных систем. По терминологии Г.А. Мартынова [20] современная теория критических явлений базируется на рассмотрении “дискретных” решеточных моделей типа модели Изинга, тогда как жидкости относятся к классу “непрерывных” систем, что может быть причиной различия экспериментальных и теоретических значений критических показателей.

Статистическая механика приводит к уравнению состояния [20]

$$p(\rho, \Theta) = \rho\Theta - \frac{1}{6}\rho^2 \int_0^\infty r \frac{d\Phi(r)}{dr} G^{(2)}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (21)$$

где  $\Theta = kT$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $G^{(2)}(r)$  – двухчастичная функция распределения,  $\Phi(r)$  – потенциал межмолекулярного взаимодействия. Больше всего расчетов термодинамических свойств, в том числе и на пограничной кривой, проведено с использованием потенциала Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (22)$$

Данные разных авторов о зависимости плотности жидкости  $\rho'$  и газа  $\rho''$  от температуры на пограничной кривой для леннард-джонсовской жидкости обобщены в работе [20]. Разброс оценок значений критических параметров очень велик:  $\rho_{cr} = 0.25 \pm 0.05$ ,  $\Theta_{cr}/\epsilon = 1.28 \pm 0.05$  и  $\rho_{cr} = 0.34 \pm 0.02$ ,  $\Theta_{cr}/\epsilon = 1.34 \pm 0.02$ .

При  $\Theta/\epsilon < 1.15$  данные разных авторов для разности плотностей  $\Delta\rho = \rho' - \rho''$  согласуются в пределах 1%, а при более высоких температурах наблюдаются расхождения от 2 до 20%. При столь значительном разбросе исходных данных в области  $(-t) < 0.1$  непосредственное определение критического показателя  $\beta$  невозможно. С другой стороны, для реальных веществ и для ван-дер-ваальсовского газа в широкой области температур справедливо уравнение [21, 22]

$$B^{ef} = \frac{\rho' - \rho''}{(-t)^\beta} = 2B\rho_{cr}(1 - b_1|t|). \quad (23)$$

Поэтому о применимости принятых значений  $\beta$  и  $T_{cr}$  можно судить по линейности зависимости  $B^{ef}(t)$ . В табл. 2 приведены значения коэффициентов уравнения (23), полученные из анализа графической сглаженных значений  $\Delta\rho$  леннард-джонсовской жидкости в области температур  $\Theta/\epsilon = 0.7\text{--}1.15$  с шагом по температуре  $\Delta(\Theta/\epsilon) = 0.05$ . Как видно из табл. 2, при соответствующем выборе значения критической температуры пограничную кривую леннард-джонсовской жидкости можно с одинаковой погрешностью описать и с помощью клас-

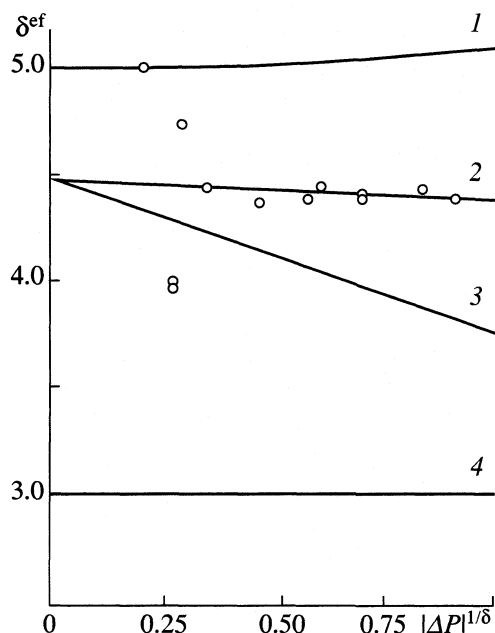


Рис. 2. Зависимости эффективного показателя критической изотермы  $\delta^{ef}$  от давления; 1 – уравнение (20), 2 – вода, 3 – аргон, 4 – уравнение Ван-дер-Ваальса (19).

сического показателя  $\beta = 0.5$ , и с помощью характерного для реальных жидкостей значения  $\beta = 0.35$ , и с помощью полученного для решеточного газа значения  $\beta = 0.328$ . В последнем случае реализуется чисто степенная зависимость во всей области температур.

Значения критических амплитуд леннард-джонсовской жидкости при соответствующих значениях критических показателей близки к оценкам для уравнения Ван-дер-Ваальса, простых жидкостей и трехмерной модели Изинга. Если истинное значение критической температуры лежит вблизи верхнего предела существующих оценок  $\Theta_{cr}/\epsilon = 1.34\text{--}1.36$ , то леннард-джонсовская жидкость дает такое же описание критической области как

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (23) для разности плотностей жидкости и газа на пограничной кривой для леннард-джонсовской жидкости

$\Theta_{cr}/\epsilon$	$\beta$	$2B\rho_{cr}$	$b_1$	$B$ при $\rho_{cr} = 0.34$	$\delta(\Delta\rho)$ , %
1.34	0.5	1.4976	0.394	2.202	0.62
1.36	0.5	1.4265	0.313	2.098	0.27
1.30	0.35	1.1462	0.0723	1.686	0.23
1.31	0.35	1.1240	0.037	1.653	0.11
1.30	0.328	1.0889	–	1.601	0.12

**Таблица 3.** Значения критических показателей, вычисленные по уравнениям (8)–(11), (29) и (30)

$d$	$\nu$	$\eta$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
3.06	0.6197	0.0321	0.1038	0.3384	1.2194	4.604
3.07	0.6178	0.0312	0.1032	0.3402	1.2164	4.576
3.08	0.6160	0.0303	0.1026	0.3420	1.2134	4.548
3.09	0.6142	0.0295	0.1020	0.3438	1.2104	4.520
3.10	0.6125	0.0287	0.1013	0.3456	1.2074	4.493
3.11	0.6107	0.0278	0.1007	0.3474	1.2044	4.466
3.12	0.6090	0.0270	0.1000	0.3493	1.2015	4.440
3.13	0.6072	0.0263	0.0994	0.3511	1.1985	4.414
3.14	0.6055	0.0255	0.0987	0.3529	1.1956	4.388
3.15	0.6038	0.0247	0.0980	0.3547	1.1927	4.363

и уравнение Ван-дер-Ваальса. Если критическая температура лежит в пределах  $\Theta_{cr}/\epsilon = 1.30\text{--}1.31$ , то описание критической области может соответствовать как модели решеточного газа, так и реальным простым жидкостям.

Таким образом, чтобы сделать выбор между значениями  $\beta = 1/2$  и  $\beta = 1/3$ , необходимо уменьшить погрешность определения критической температуры хотя бы до 1%. Для того же, чтобы сделать выбор между значениями  $\beta = 0.328$  и  $\beta = 0.35$ , погрешность расчета термодинамических свойств Леннарда-Джонсоновской жидкости должна быть сопоставима с погрешностью наиболее надежных экспериментальных данных.

Ввиду недостаточной точности расчетов для “непрерывных” систем предположение [20] о возможном влиянии вида потенциала межмолекулярного взаимодействия на значения критических показателей в ближайшее время подтвердить или опровергнуть не удастся.

В “дискретных” решеточных моделях учитывается взаимодействие только ближайших соседей. Модель Изинга эквивалентна модели решеточного газа с потенциалом взаимодействия вида прямоугольной ямы глубиной  $\epsilon$  и шириной  $\sigma$ , равной размеру элементарной ячейки [23]. Если в модели решеточного газа учитывать взаимодействие со следующими за ближайшими соседями при уменьшающейся величине параметра взаимодействия  $\epsilon$  для последующих соседей, то такой “ступенчатый” потенциал взаимодействия приближается к потенциалу взаимодействия “непрерывных” систем.

В работах [24–26] предпринимались попытки анализа двухмерных моделей с учетом взаимодействия со следующими за ближайшими соседями. Отклонение критических показателей от точных значений для двухмерных систем с взаимодействием только ближайших соседей не было обнаружено. Однако это различие могло остаться

незамеченным, тем более в случае трехмерных систем, оценки критических показателей для которых отличаются от экспериментальных результатов всего лишь на 6–7%. Поэтому более тщательный анализ модели решеточного газа со “ступенчатым” потенциалом наряду с дальнейшими исследованиями “непрерывных” моделей может внести ясность в проблему различия экспериментальных и теоретических значений критических показателей.

Метод ренормализационной группы позволяет определить значения критических показателей не только для целочисленных, но и для промежуточных значений пространственной размерности  $d$  [7]. Проведены также исследования модели Изинга на “ковриках” Серпинского различных фрактальных размерностей [27, 28]. “Коврики” Серпинского строятся по следующей схеме. Исходный геометрический объект с пространственной размерностью  $d$ , например, квадрат с  $d = 2$ , разбивается на  $y^d$  частей и отбрасываются  $n$  уменьшенных объектов. Затем этот процесс проводится для уменьшенных объектов и повторяется до бесконечности. Пространственная размерность полученного таким образом “коврика” имеет нецелочисленное значение и определяется соотношением

$$d_F = \ln(y^d - n) / \ln y. \quad (24)$$

В работе [29] предложены простые уравнения, описывающие зависимости теоретических значений критических показателей от пространственной размерности в области от  $d = 1$  до  $d = 4$

$$\nu = \ln 2 / \ln d, \quad (25)$$

$$\eta = ((4 - d) / (2 + d))^2. \quad (26)$$

Поскольку рассчитанные по уравнениям (25) и (26) значения критических показателей вблизи  $d = 4$  выходят за пределы допуска теоретических оценок [7], в работе [30] были предложены поправочные члены к уравнениям (25) и (26):

$$\nu = \frac{\ln 2}{\ln d} + \frac{1}{9} \ln \frac{d}{2} \ln \frac{d}{3} \ln \frac{d}{4}, \quad (27)$$

$$\eta = \left( \frac{4 - d}{2 + d} \right)^2 \frac{1}{1 + (d - 1)^2 (d - 2)^2 / 72}. \quad (28)$$

С высокой точностью воспроизводят зависимость  $\nu(d)$  и  $\eta(d)$  также и уравнения вида

$$\nu = \frac{3}{2(d - 1)} \times \left[ 1 + \frac{4 - d}{6} + \frac{(4 - d)^2}{424} + \frac{25}{1272} (4 - d)^3 \right]^{-1}, \quad (29)$$

$$\eta = \frac{(4-d)^2}{54} \times \left[ 1 - \frac{3}{4}(4-d) + \frac{61}{216}(4-d)^2 - \frac{1}{24}(4-d)^3 \right]^{-1} \quad (30)$$

В табл. 3 приведены значения критических показателей, рассчитанные по соотношениям (8)–(11) и уравнениям (29), (30) в области  $d = 3.06\text{--}3.15$ . Видно, что экспериментальные значения критических показателей  $\beta = 0.34\text{--}0.35$  и  $\delta = 4.4\text{--}4.5$  могут быть получены из теоретической зависимости при нецелочисленном значении размерности пространства  $d = 3.10 \pm 0.03$ .

То обстоятельство, что критические показатели реальных веществ при  $d \approx 3.1$  вытекают из зависимостей  $\nu(d)$  и  $\eta(d)$ , полученных на основе обобщения теоретических оценок для “дискретных” систем, означает, что теория Вильсона [4, 5] имеет более общий характер: критические показатели зависят не только от пространственной размерности  $d$  и числа  $N$  компонентов параметра порядка физической системы, но и от третьего параметра  $x$ , характеризующего индивидуальность физической системы. Этот параметр входит в виде аддитивной добавки к размерности пространства в формулах (25)–(30) и для системы жидкость–газ имеет значение  $x \approx 0.1$ . Единственное разумное объяснение существования параметра  $x$  – это влияние вида потенциала взаимодействия на значения критических показателей. Если такое влияние обнаружить не удастся, то вполне вероятной становится гипотеза о фрактальной размерности физического пространства  $d_F \approx 3.1$  [31].

Представление о фрактальной размерности широко используется при анализе различных физических явлений [32–34]. Одним из возможных определений фрактального пространства с размерностью  $(d-1) < d_F < d$  является бесконечная  $(d-1)$ -мерная поверхность, ограничивающая конечный  $d$ -мерный объем. Метод построения таких фрактальных геометрических объектов состоит в следующем. С каждой  $(d-1)$ -мерной грани исходного  $d$ -мерного геометрического объекта (многоугольника  $d = 2$ , многогранника  $d = 3$ , сверхгранника  $d = 4$ ) выдвигается исходный объект с уменьшенной в  $u$  раз длиной ребра. Затем с каждой грани уменьшенного исходного объекта и с оставшихся  $(y^{d-1} - 1)$  участков исходной грани выдвигаются наружу объекты с уменьшенной в  $u^2$  раз длиной ребра, и этот процесс продолжается до бесконечности. Размерность полученной таким способом линии, поверхности или пространства определяется соотношением

$$d_F = \ln p / \ln y, \quad (31)$$

где

$$p = y^{d-1} + n(q-2), \quad (32)$$

$d$  – пространственная размерность исходного сверхгранника,  $q$  – число  $(d-1)$ -мерных граней исходного сверхгранника,  $n$  – число одновременно выдвигаемых сверхгранников с уменьшенной в  $u$  раз длиной ребра. Если при построении фрактального объекта применяются чередующиеся значения коэффициентов уменьшения  $y_1$  и  $y_2$ , то размерность такого объекта определяется соотношением

$$d_F = \ln(p_1 p_2) / \ln(y_1 y_2). \quad (33)$$

Фрактальные пространства с размерностью  $d_F \approx 3.1$  можно построить большим количеством способов, изменяя значения  $u$ ,  $n$  и  $q$  (вид сверхгранника). Например, на основе сверхтетраэдра ( $q = 5$ ) при  $u = 3$  и  $n = 1$  получим  $d_F = \ln 30 / \ln 3 \approx 3.0959$ ; на основе сверхдодекаэдра ( $q = 120$ ) при  $u = 8$  и  $n = 1$  получим  $d_F = \ln 630 / \ln 8 \approx 3.0997$ ; на основе сверхкуба ( $q = 8$ ) при  $n = 1$  и чередующихся значениях  $y_1 = 3$  и  $y_2 = 4$  получим  $d_F = \ln 2310 / \ln 12 \approx 3.1168$ .

Фрактальное пространство можно представить как бесконечный набор взаимосвязанных “вложенных” одно в другое трехмерных пространств, каждое из которых характеризуется своей элементарной длиной [35]. Поэтому при любом фиксированном масштабе длины пространство будет проявляться и восприниматься только как трехмерное. Но если некоторая характеристика физического явления не зависит от выбора масштаба длины, то в ее значениях может проявляться истинная фрактальная размерность пространства.

В основе метода ренормализационной группы [5] лежит предположение о том, что при последовательном переходе от исходной решетки элементарных ячеек к решеткам из блоков, содержащих все большее количество элементарных ячеек, значения критических показателей не изменяются. Фактически это есть предположение о независимости значений критических показателей от выбора масштаба пространства. Именно таким свойством и должна обладать характеристика физического явления, чтобы в ее значении могла проявляться фрактальная размерность пространства.

Таким образом, окончательное решение частной задачи физики жидкостей – устранение небольшого различия между экспериментальными и теоретическими значениями критических показателей – может иметь большие мировоззренческие последствия. Если тщательный анализ “непрерывных” моделей и “дискретных” моделей со “ступенчатым” потенциалом не выявит влияние вида потенциала межмолекулярного взаимодействия на значения критических показателей, то единственным возможным объяснением различия экспериментальных и теоретических значений критических показателей становится гипотеза о фрактальном характере физического пространства. Современная теория критических

явлений дает основание для такой гипотезы: полученные методом ренормализационной группы значения критических показателей совпадают с экспериментальными оценками при значении размерности пространства  $d_F \approx 3.1$ , а сам метод ренормализационной группы содержит в себе физическое обоснование чувствительности критических показателей к фрактальной размерности пространства.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.
2. Guggenheim E.A. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 7. P. 253.
3. Levelt Sengers J.M.H., Sengers J.V. // Phys. Rev. 1975. V. A12. № 6. P. 2622.
4. Wilson K.G. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. № 9. P. 548.
5. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и  $\epsilon$ -разложение. М.: Мир, 1975. 256 с.
6. Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. // Инж.-физ. журн. 1986. Т. 51. № 5. С. 758.
7. Le Guillou J.C., Zinn-Justin J. // J. Phys. (France). 1987. V. 48. № 1. P. 19.
8. Hoken R., Moldover M.R. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. № 1. P. 29.
9. Guttinger H., Cannell D.S. // Phys. Rev. 1981. V. A24. № 6. P. 3188.
10. Шелудяк Ю.Е., Рабинович В.А. // ТВТ. 1983. Т. 21. № 1. С. 55.
11. Balzarini D., Mouristen O.G. // Phys. Rev. 1983. V. A28. № 6. P. 3515.
12. Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 6. С. 887.
13. Wagner W., Kurzeja N., Pieperbeck B. // Fluid Phase Equilibria. 1992. V. 79. P. 151.
14. Шелудяк Ю.Е., Рабинович В.А. // ТВТ. 1980. Т. 18. № 1. С. 63.
15. Скелетные таблицы удельного объема и энтальпии воды и водяного пара // Теплоэнергетика. 1987. № 3. С. 71.
16. Шиманская Е.Т., Безручко И.В., Басок В.И., Шиманский Ю.И. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. № 1. С. 274.
17. Shimanskaya E.T., Shimansky Yu.I. // High Temperatures – High Pressures. 1997. V. 29. P. 509.
18. Shimanskaya E.T., Shimansky Yu.I., Oleinikova A.V. // Int. J. Thermophys. 1996. V. 17. № 3. P. 641.
19. Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 1. С. 24.
20. Мартынов Г.А. // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 6. С. 595.
21. Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. // ТВТ. 1995. Т. 33. № 4. С. 546.
22. Rabinovich V.A., Sheludyak Yu.E. Thermodynamics of Critical Phenomena: New Analysis of the Evaluation of Properties. N. Y.: Begell House Inc. Publ., 1998. 162 p.
23. Lee T.D., Yang C.N. // Phys. Rev. 1952. V. 87. № 3. P. 410.
24. Dalton N.W., Wood D.W. // J. Math. Phys. 1969. V. 10. № 7. P. 1271.
25. Gibberd R.W. // Ibid. 1969. V. 10. № 6. P. 1026.
26. Huang Hsing-mei, Shih Yu Ming. // Nuovo Cim. 1983. V. D2. № 5. P. 1305.
27. Bhanot G., Duke D., Salvador R. // Phys. Lett. 1985. V. B165. № 4–6. P. 355.
28. Carmona J.M., Marconi U.M.B., Ruiz-Lorenzo J.J., Tarazona A. // Phys. Rev. 1998. V. B58. № 21. P. 14387.
29. Шелудяк Ю.Е., Рабинович В.А. // ТВТ. 1993. Т. 31. № 6. С. 915.
30. Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. // Там же. 1999. Т. 37. № 3. С. 513.
31. Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. // Там же. 1997. Т. 35. № 4. С. 677.
32. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. San Francisco: Freeman, 1982. 460 p.
33. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
34. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 136 с.
35. Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. // ТВТ. 2000. Т. 38. № 5. С. 840.

УДК 550.89

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ЖИСМОНДИН-ГАРРОНИТОВОЙ ГРУППЫ

© 2003 г. Л. П. Огородова\*, Л. В. Мельчакова\*, И. А. Киселева\*, И. А. Белицкий\*\*

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

\*\*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт минералогии и петрографии, Новосибирск

Поступила в редакцию 10.06.2002 г.

Проведено термохимическое исследование природных цеолитов: жисмондина ( $\text{Ca}_{0.85}\text{Na}_{0.07}\text{K}_{0.01}[\text{Al}_{1.93}\text{Si}_{2.11}\text{O}_8] \cdot 4.32\text{H}_2\text{O}$  (I)), гарронита ( $\text{Ca}_{2.66}\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.10}\text{Sr}_{0.02}[\text{Al}_{6.43}\text{Si}_{9.67}\text{O}_{32}] \cdot 12.98\text{H}_2\text{O}$  (II)) и амичита ( $\text{K}_{3.88}\text{Na}_{3.84}\text{Ca}_{0.22}[\text{Al}_{8.06}\text{Si}_{7.90}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{32}] \cdot 9.86\text{H}_2\text{O}$  (III)) на высокотемпературном микрокалориметре Тиана–Кальве. Методом калориметрии растворения в расплаве состава  $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  при 973 К экспериментально определены энтальпии образования изученных минералов из элементов. Оценены значения энтропий и энергий Гиббса образования из элементов.

Цеолиты жисмондин-гарронитовой группы (жисмондин, гарронит, амичит и гоббинсит (Na-аналог гарронита)) являются достаточно редкими минералами и встречаются в низкотемпературных гидротермальных жилах и миндалинах в базальтах в ассоциации с шабазитом, томсонитом, филлипситом, натролитом и другими минералами. Цеолиты этой группы: имеют одинаковую топологию Al–Si-каркаса и относятся к жисмондиновому структурному типу. Алюмокремниевые каркасы этих минералов образованы двойными четырехчленными кольцами из тетраэдров  $[(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4]$ , образующими параллельные оси  $a$  цепи, соединенные через атомы кислорода. Каркас пронизывает трехмерная система каналов, параллельных осям  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Кристаллические структуры жисмондина и амичита характеризуются Si/Al-упорядоченностью, в то время как гарронит и его Na-аналог – гоббинсит – имеют разупорядоченное (Si, Al) распределение [1].

Составы минералов жисмондин-гарронитовой группы отличаются значительно и особенно в отношении обменных катионов: жисмондин – существенно кальциевый цеолит, гарронит – кальциево-натриевый, а его редко встречающийся аналог – гоббинсит – существенно натриевый, амичит – натриево-калиевый и является наиболее высокощелочным минералом.

Термодинамическое изучение минералов жисмондин-гарронитовой группы ранее не проводилось. В литературе имеются сведения только по термическому поведению этих минералов. В настоящей работе проведено первое экспериментальное определение энтальпий образования жисмондина, гарронита и амичита. Оценены значения энтропии и энергии образования Гиббса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на природных образцах жисмондина ( $\text{Ca}_{0.85}\text{Na}_{0.07}\text{K}_{0.01}[\text{Al}_{1.93}\text{Si}_{2.11}\text{O}_8] \cdot 4.32\text{H}_2\text{O}$  (I)) с молекулярной массой  $M = 353.224$  (Антрим, Ирландия), гарронита ( $\text{Ca}_{2.66}\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.10}\text{Sr}_{0.02}[\text{Al}_{6.43}\text{Si}_{9.67}\text{O}_{32}] \cdot 12.98\text{H}_2\text{O}$  (II)) с  $M = 1315.589$  (Антрим, Ирландия) и амичита ( $\text{K}_{3.88}\text{Na}_{3.84}\text{Ca}_{0.22}[\text{Al}_{8.06}\text{Si}_{7.90}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{32}] \cdot 9.86\text{H}_2\text{O}$  (III)) с  $M = 1379.654$  (Хибины, Россия). Химический анализ жисмондина и гарронита выполнен рентгеноспектральным методом на микроанализаторе “Самбах SX-50”, состав амичита приведен по [2] (табл. 1). Рассчитанные по этим данным кристаллохимические формулы минералов близки к идеальным (табл. 1).

Термическое поведение цеолитов изучалось методами дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ, ДТГ) анализов в интервале 20–1300°C на дериватографе “Q-1500 D” (Венгрия) со скоростью нагрева 15 К/мин. Все образцы неустойчивы при нагревании и начинают терять воду при температурах, близких к комнатной. Проведенные исследования показывают, что после нагревания до температур выше 700°C в цеолитах отсутствует регидратация, что может быть связано с необратимым сжатием алюмокремниевых каркасов. Полученные данные по термическому поведению исследуемых цеолитов согласуются с имеющимися в литературе [1].

Термохимическое исследование цеолитов проводили на высокотемпературном (1000°C) теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве (“Setaram”, Франция), описанном в [4]. Энтальпии образования определяли методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения. Во избежание разложения цеолита при высокой температуре для растворения использовали метод “сброса”, позволяющий измерять совместно

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) и формульные коэффициенты исследованных цеолитов

Компонент	I	II	III
SiO <sub>2</sub>	35.82	44.15	34.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.89	24.91	29.89
Na <sub>2</sub> O	0.58	1.27	8.65
K <sub>2</sub> O	0.13	0.35	13.30
MgO	0.01	–	–
CaO	13.46	11.32	0.89
BaO	0.03	0.03	–
SrO	–	0.16	–
MnO	0.02	0.02	–
FeO	0.02	0.02	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	0.18
H <sub>2</sub> O	22.04	17.77	12.92
Σ	100.00	100.00	100.32
Si	2.11 (2)	9.67 (10)	7.90 (8)
Al	1.93 (2)	6.43 (6)	8.06 (8)
Na	0.07	0.54 (1)	3.84 (4)
K	0.01	0.10	3.88 (4)
Ca	0.85 (1)	0.12	0.22
Sr	0	0.02	0
Fe	0	0	0.04
H <sub>2</sub> O	4.32 (4.5)	12.98 (14)	9.86 (10)

Примечание. Расчет для гарронита и амичита проведен на 32 атома кислорода, жисмондина – на 8 атомов кислорода согласно номенклатуре [3], в скобках представлены идеальные формульные коэффициенты.

теплосодержание образца и энтальпию его растворения [ $H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(973\text{ K})$ ]. С этой целью термостатированный при комнатной температуре образец массой 3–10 ( $\pm 2 \times 10^{-3}$ ) мг сбрасывали в расплав-растворитель состава  $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , находящийся в калориметре при 973 К. Калибровку проводили также методом “сброса” эта-

лонного вещества – платины, необходимые термодимические данные для которого заимствованы из [5].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 2, где представлены также и необходимые для расчетов термодимические данные для составляющих амичит, жисмондин и гарронит оксидов. С использованием экспериментальных данных (табл. 2) и справочных значений энтальпий образования соответствующих оксидов из элементов [5] были рассчитаны величины стандартных энтальпий образования изученных цеолитов из элементов. Расчет проводился по уравнению:

$$\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(\text{цеолит}, 298.15\text{ K}) = \sum v_i [H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(973\text{ K})]_{\text{OX}_i} - [H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(973\text{ K})]_{\text{цеол}} + \sum v_i \Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298.15\text{ K})_{\text{OX}_i}$$

На основании экспериментальных данных для изученных природных цеолитов были получены энтальпии образования жисмондина, гарронита и амичита теоретических составов –  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCa}_{2.5}[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_4\text{Na}_4[\text{Si}_8\text{Al}_8\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  соответственно (табл. 3). Поправки на отличие составов цеолитов от теоретических оценивали, исходя из соответствующих термодимических данных для составляющих их оксидов (табл. 2). Они составили 1.5% для жисмондина, 1.1% для гарронита и 0.6% для амичита.

Для расчета энергии Гиббса образования цеолитов из элементов необходимы величины их стандартных энтропий, отсутствующие в литературе. В связи с этим нами была проведена оценка значений  $S^\circ(298.15\text{ K})$  по принципу аддитивности с использованием обменных реакций жисмондина, гарронита и амичита с близким по структуре цеолитом –

**Таблица 2.** Калориметрические данные для изученных природных цеолитов и составляющих их оксидов, используемые в расчетах энтальпий образования (кДж/моль)

Вещество	$\Delta H^\circ$	Вещество	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298\text{ K})$ [5]	Вещество	$\Delta H^\circ$	$-\Delta_f H_{\text{el}}^\circ(298\text{ K})$ [5]
I	$552.3 \pm 37.0$ (6)	Na <sub>2</sub> O(к)	$111.8 \pm 0.9$ [6]	$414.8 \pm 0.3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	$107.01 \pm 0.33$	$1675.7 \pm 1.3$
II	$1814.2 \pm 24.3$ (6)	K <sub>2</sub> O(к)	$193.7 \pm 1.1$ [6]	$363.2 \pm 2.1$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	$171.6 \pm 1.9$	$826.2 \pm 1.3$
III	$2056.5 \pm 64.2$ (6)	SrO(к)	$69.2 \pm 1.7$ [7]	$591.3 \pm 1.0$	SiO <sub>2</sub> (кварц)	$39.43 \pm 0.21$	$910.7 \pm 1.0$
		CaO(к)	$21.78 \pm 0.29$	$635.1 \pm 0.9$	H <sub>2</sub> O(ж)	$40.9 \pm 2.5$ [10]	$285.8 \pm 0.1$

Примечание. Погрешности выражены 95%-ным доверительным интервалом, в скобках – количество определений;  $\Delta H^\circ = H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}}H^\circ(973\text{ K})$ . Для CaO,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> величина  $\Delta H^\circ$  рассчитана с использованием справочных значений  $H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K})$  [5] и экспериментальных величин  $\Delta_{\text{раств}}H^\circ(973\text{ K})$  из [4], [8], [9] и [4] соответственно.

**Таблица 3.** Термодинамические свойства изученных цеолитов при 298.15 К

Минерал	$-\Delta_f H_{el}^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(моль К)	$-\Delta_f G_{el}^\circ$ , кДж/моль
I (природный)	5542 ± 38	439 ± 2	5088 ± 38
I (теоретический)	5631 ± 38	449 ± 2	5166 ± 38
II (природный)	20392 ± 42	1529 ± 7	18813 ± 42
II (теоретический)	20587 ± 44	1592 ± 7	18955 ± 45
III (природный)	19924 ± 70	1538 ± 9	18470 ± 70
III (теоретический)	19904 ± 70	1550 ± 9	18441 ± 70

филлипситом состава  $(Na_{2.16}K_{1.60})[Al_{3.76}Si_{12.24}O_{32}] \cdot 12H_2O$ , значение стандартной энтропии которого ( $S^\circ(298.15\text{ К}) = 1543.8 \pm 4.8$  Дж/(моль К)) определено из калориметрических данных по низкотемпературной теплоемкости [11]. Необходимые для расчета данные по энтропиям оксидов заимствованы из [5], по энтропийному вкладу цеолитной воды ( $54.1 \pm 0.3$  Дж/(моль К)) – из [12]. С использованием оцененных значений стандартной энтропии цеолитов (табл. 3) и справочных данных [5], мы рассчитали стандартную энергию Гиббса образования из элементов амичита, гарронита и жисмондина. Полученные значения  $\Delta_f G_{el}^\circ(298.15\text{ К})$  цеолитов реальных и теоретических составов приведены в табл. 3.

Полученные впервые термодинамические константы для изученных цеолитов могут быть реко-

мендованы для термодинамического моделирования природного минералообразования, синтеза цеолитов и процессов ионного обмена.

Авторы выражают благодарность И.В. Пекову за предоставленный образец природного амичита.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-64548).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gottardi G., Galli E.* Natural zeolites. В.: Springer, 1985. 409 p.
2. *Хомяков А.П., Черепивская Г.Е., Курова Т.А. и др.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. С. 978.
3. *Coombs S., Alberti A., Armbruster T. et al.* // Eur. J. Miner. 1998. V. 10. P.1037.
4. *Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д. и др.* // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
5. *Robie R.A., Hemingway B.S.* // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 462 p.
6. *Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A. et al.* // Amer. Mineralogist. 1996. V. 81. P. 668.
7. *Лапина И.В., Семенов Ю.В., Ходаковский И.Л.* // Геохимия. 1989. № 7. С. 1033.
8. *Charlu T.V., Newton R.C., Kleppa O.J.* // Geoch. et Cosmochim. Acta. 1975. V. 39. № 11. P. 1478.
9. *Киселева И.А.* // Геохимия. 1976. № 6. С. 845.
10. *Киселева И.А., Огородова Л.П.* // Там же. 1983. № 12. С. 1745.
11. *Hemingway B.S., Robie R.A.* // Amer. Mineralogist. 1984. V. 69. P. 692.
12. *Johnson G.K., Flotow H.E., O'Hare P.A.G.* // Ibid. 1985. V. 70. P. 1065.

УДК 541.11:547.541.512

## ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ БЕНЗОЛСУЛЬФОФТОРИДА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ВОДА – ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ, ВОДА – *трет*-БУТИЛОВЫЙ СПИРТ, ВОДА – АЦЕТОНИТРИЛ

© 2003 г. А. В. Михайлов\*, В. П. Королев\*, С. Н. Иванов\*\*

\* Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

\*\* Ивановский государственный университет

Поступила в редакцию 17.10.2002 г.

При 25°C измерены тепловые эффекты растворения бензолсульфофторида (I) в смесях воды с изопрпиловым спиртом, *трет*-бутиловым спиртом и ацетонитрилом во всех областях состава смешанных растворителей. Проведено сравнение зависимостей энтальпий переноса I из воды в смешанные водно-органические растворители с аналогичными зависимостями для анилина и бензола. Обнаружено, что перенос I более эндотермичен во всем интервале составов. Результаты работы обсуждены в свете представлений о гидрофобной гидратации.

В литературе имеются сведения о физико-химических свойствах арилсульфогалогенидов [1, 2], структуре их молекул [3, 4], реакционной способности при гидролизе и аминоллизе [5, 6]. Однако термодимические исследования с участием арилсульфогалогенидов ранее не проводились. Вместе с тем сведения об энтальпийных характеристиках растворения арилсульфогалогенидов в индивидуальных растворителях и бинарных водных системах очень важны, поскольку, например, сульфохлориды находят широкое применение как в промышленности [7], так и в качестве удобных модельных объектов для изучения кинетических закономерностей и механизма нуклеофильного замещения у сульфонильного реакционного центра [8]. Однако, высокая реакционная способность и малая растворимость арилсульфохлоридов в водных растворах затрудняет проведение термодимического исследования. Объектом настоящего исследования был бензолсульфофторид (I), устойчивость к гидролизу которого довольно высока [2].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энтальпий растворения I применяли калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой [9]. Интегральные энтальпии растворения I (см. таблицу) принимали равными стандартным, так как мы не обнаружили зависимости  $\Delta_r H^m = f(m)$  ( $m$  – моляльность, моль/кг растворителя). Очистку органических растворителей проводили по стандартным методикам [10]. Для приготовления растворов гравиметрическим методом использовали свежеперегнанный бидистиллят (удельная электропроводность  $1 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). В работе использовали промышленный образец

бензолсульфофторида, очищенный перегонкой в вакууме до  $n_D^{20} = 1.4920$  ( $n_D^{20} = 1.4922$  [2]).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены зависимости энтальпии переноса I из воды в водно-органические смеси от их состава (на всех рисунках линии, соединяющие точки проведены для визуализации). Во всех случаях наблюдается общий вид зависимостей  $\Delta_{tr} H^\circ(x)$ : по мере добавления к воде органического растворителя происходит резкое увеличение эндотермичности, затем следует столь же резкое уменьшение значений  $\Delta_{tr} H^\circ$  до  $x \approx 0.15\text{--}0.2$ , и далее вплоть до  $x = 1$  зависимость  $\Delta_{tr} H^\circ(x)$  имеет относительно монотонный вид.

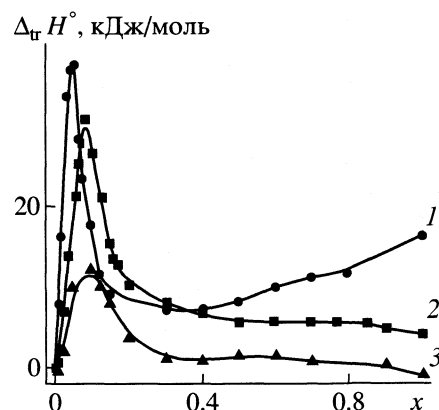


Рис. 1. Энтальпии переноса I из воды в ее смеси с *трет*-бутиловым спиртом (1), изопрпиловым спиртом (2) и ацетонитрилом (3);  $x$  – мол. доля неводного компонента.



Тепловые эффекты растворения ( $\Delta_p H^m$ , кДж/моль) бензолсульфотриоксида в смесях воды с изопропиловым спиртом, *трет*-бутиловым спиртом и ацетонитрилом при 25 °С

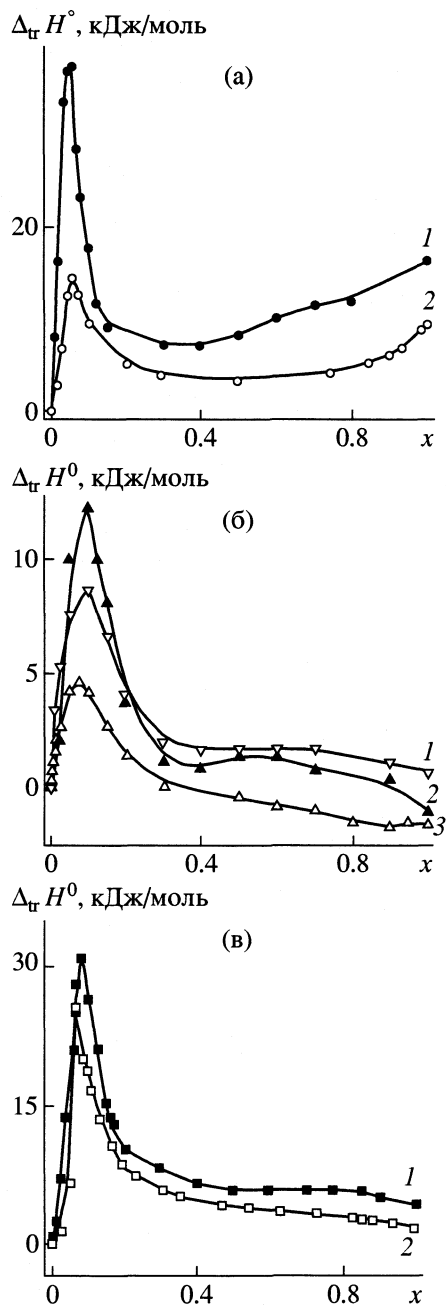
$x$	$m \times 10^4$	$\Delta_p H^m$	$x$	$m \times 10^4$	$\Delta_p H^m$	$x$	$m \times 10^4$	$\Delta_p H^m$
H <sub>2</sub> O- <i>i</i> -PrOH			H <sub>2</sub> O- <i>i</i> -PrOH			H <sub>2</sub> O- <i>t</i> -BuOH		
0.0025	7.17	3.43	0.7002	66.64	8.79	0.0100	5.9	11.16
0.0050	7.99	3.70	0.7693	75.20	8.83	0.0200	6.9	19.45
0.0109	8.05	5.54	0.8518	71.96	8.64	0.0400	7.6	36.93
0.0251	8.23	10.24	0.9029	69.55	7.96	0.0500	7.1	40.30
0.0402	9.01	17.05	1.0000	89.18	7.24	0.0601	6.9	40.65
0.0618	17.6	24.53	H <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub> CN			0.0698	10.6	31.63
0.0700	42.17	28.46	0.0000	5.12	3.16	0.0800	26.7	26.55
0.0751	44.25	31.19	0.0250	18.1	5.22	0.1001	28.0	20.90
0.0884	18.49	33.94	0.0500	16.5	13.09	0.1201	30.1	14.86
0.1049	53.25	29.67	0.1003	17.4	15.35	0.1503	30.3	12.40
0.1301	28.11	24.19	0.1252	20.9	13.13	0.1701	35.9	12.96
0.1501	25.39	18.54	0.1510	24.4	11.23	0.2001	40.2	13.15
0.1601	24.56	16.70	0.2001	30.3	6.91	0.2999	49.9	10.37
0.1700	35.09	16.04	0.3002	47.7	4.30	0.4003	41.9	10.15
0.2032	42.01	13.44	0.3984	48.4	4.00	0.4993	43.2	11.43
0.3002	52.67	11.22	0.4997	37.2	4.60	0.5997	49.6	13.17
0.4004	56.21	9.62	0.6016	40.5	4.54	0.7000	51.5	14.68
0.5000	63.11	8.83	0.7011	59.3	3.91	0.7970	48.5	14.90
0.5939	65.91	8.96	0.9021	27.5	3.48	0.9090	86.7	16.87
0.6976	70.69	8.88	1.0000	50.7	2.10	1.0000	90.5	19.37

Обозначения:  $x$  – мольная доля неводного компонента;  $m$  – моляльность, моль/кг.

Величины максимумов на зависимостях  $\Delta_{tr} H^\circ(x)$  уменьшаются в ряду добавок: *t*-BuOH, *i*-PrOH, ацетонитрил (рис. 1), что соответствует уменьшению гидрофобности органических соразтворителей (числа метильных групп в указанном ряду равны 3, 2, 1 соответственно). Положение эндотермических максимумов ( $x_{max}$ ) в случае спиртов полностью этому соответствует. Однако в случае системы вода – ацетонитрил не наблюдается ожидаемого смещения ( $x_{max}$ ) в сторону больших добавок неводного компонента. Интересно отметить, что в отличие от систем вода – *i*-PrOH и вода – ацетонитрил, в смеси вода – *t*-BuOH наблюдается увеличение эндотермичности переноса I по мере приближения к чистому *t*-BuOH. В связи с этим данные соразтворители можно расположить в ряд по увеличению сольватирующей способности: *t*-BuOH, *i*-PrOH, ацетонитрил. Однако кислотность данных растворителей увеличивается в ряду: АН, *t*-BuOH, *i*-PrOH. Поэтому можно предположить, что наблюдаемые изменения тепловых эффектов определяются не электроноакцепторной способностью индивидуального органического растворителя, а, вероятно, эффектами разрушения Н-связей

в спиртах и отсутствием указанного эффекта в ацетонитриле.

Ранее были измерены энтальпии растворения анилина в смесях воды с *t*-BuOH и ацетонитрилом [11, 12], а также бензола в смесях воды с *i*-PrOH и ацетонитрилом [13, 14]. Из рис. 2 хорошо видно, что соблюдаются следующие закономерности: 1) зависимости  $\Delta_{tr} H^\circ(x)$  для I, бензола и анилина весьма похожи; 2) величины эндотермических максимумов  $\Delta_{tr} H^\circ$  не одинаковы и уменьшаются в ряду: I, бензол, анилин. (Анилин является менее гидрофобным (более гидрофильным) соединением, чем бензол за счет гидрофильной группы –NH<sub>2</sub>.) Если связывать высоту максимума с гидрофобностью растворяемого вещества, то можно сделать вывод, что группа-SO<sub>2</sub>F увеличивает гидрофобность I по сравнению с бензолом. Известно, что F-замещенные углеводороды более гидрофобны, чем незамещенные [15].); 3) положения  $x_{max}$  близки и располагаются в ряд: анилин, бензол, I. В заключение можно отметить, что, во-первых, для положения максимумов ( $x_{max}$ ) не наблюдается такой зависимости, как для изменения их высоты; во-вторых, природа растворяемого соединения в



**Рис. 2.** Энтальпии переноса I (1) и анилина (2) из воды в ее смеси с *трет*-бутиловым спиртом (а); бензола (1), I (2) и анилина (3) из воды в ее смеси с ацетонитрилом (б); I (1) и бензола (2) из воды в ее смеси с изопропиловым спиртом (в);  $x$  – мол. доля неводного компонента.

большей степени влияет на высоту максимума, чем на его положение ( $x_{\max}$ ), тогда как природа со-  
растворителя (рис. 1) влияет более закономерно на высоту максимума и его положение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Chemistry of Sulphonic Acids and their Derivatives / Ed. by S. Patai, Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 1991. Ch. 16. P. 671.
2. Сьютер Ч. Химия органических соединений серы. М.: Изд-во иностр. лит., 1951, Ч. 2. 440 с.
3. Харгиттаи И. Структурная химия соединений серы. М.: Наука, 1986. 264 с.
4. Кислов В.В., Иванов С.Н., Петров В.М. // Журн. структур. химии. 2000 Т. 41. Вып. 5. С. 914.
5. Литвиненко Л.М., Савелова В.А., Соломоученко Т.Н., Заславский В.Г. Структура, реакционная способность органических соединений и механизмы реакций. Киев: Наук. думка, 1980. С. 3.
6. Naughton A.R., Laird R.M., Spence M.J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1975. № 6. P. 637.
7. Джильберт Д.Е. Сульфирование органических соединений. М.: Химия. 1969. 414 с.
8. Кислов В.В., Иванов С.Н., Гнедин Б.Г. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 3. С. 479.
9. Королев В.П., Батов Д.В., Вандышев В.Н., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Дж. Органические растворители. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
11. Манин Н.Г., Антонова О.А., Кустов А.В., Королев В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 12. С. 2471.
12. Кустов А.В., Бекенева А.В., Антонова О.А., Королев В.П. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 6. С. 281.
13. Lara G., Avedikian L., Perron G., Desnoyers G.E. // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. № 5. P. 301.
14. Kustov A.V., Bekeneva A.V., Antonova O.A., Korolev V.P. // Thermochimica Acta. 2003. V. 398. № 1–2. P. 9.
15. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Концентрированные и насыщенные растворы (“Проблемы химии растворов”) / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2002. 456 с.

УДК 541.183

## МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ, АДсорБИРОВАННЫХ В МИКРОПОРАХ

© 2003 г. А. М. Толмачев, М. И. Годовикова, Е. Н. Егоров

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

Поступила в редакцию 22.11.2002 г.

На основании анализа большого массива экспериментальных данных по адсорбции паров индивидуальных веществ показано, что концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов (адсорбционные комплексы – свободные адсорбционные центры) растворов, адсорбированных в микропорах активных углей и цеолитов, могут быть количественно описаны с использованием уравнений, вытекающих из моделей Вильсона и NRTL (Nonrandom Two-Liquids), развитых для объемных растворов неэлектролитов. Отмечено, что для большинства систем полученные параметры уравнений находятся в интервале физически допустимых значений.

В [1] было показано, что простейшая модель регулярного раствора позволяет описывать концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбированных в микропорах растворов в достаточно широких, но не полных интервалах изменения их составов. В этой связи представлялось интересным исследовать возможности более гибких полуэмпирических моделей Вильсона (двухпараметрическая модель) [2] и NRTL (Nonrandom Two-Liquids, трехпараметрическая модель) [3], широко используемых при анализе свойств объемных растворов неэлектролитов.

В рамках строгой термодинамической теории стехиометрической адсорбции (СТА) [4–6], развитой ранее одним из авторов, адсорбционная фаза в микропорах активных углей или цеолитов представляет собой двухкомпонентный раствор при адсорбции индивидуальных паров (адсорбционные комплексы адсорбат–адсорбент и свободные адсорбционные центры) и трехкомпонентный раствор при адсорбции бинарных смесей флюидов, поскольку даже при давлениях насыщенных паров или при контакте с жидким раствором в микропорах остаются свободные адсорбционные центры (R), насыщение которых адсорбатами возможно лишь при бесконечно больших давлениях [4, 5]. Однако число свободных адсорбционных центров при адсорбции паров при давлениях, близких к давлению насыщенного пара мало, по различным оценкам их мольная доля ( $\bar{x}_R$ ) не превышает 0.001.

Для проверки возможности описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов ( $\bar{\gamma}_i, \bar{\gamma}_R$ ) адсорбированных растворов, образующихся при адсорбции индивидуальных паров, уравнениями, вытекающими из

названных выше моделей, мы рассчитали соответствующие зависимости по экспериментальным изотермам адсорбции на основе соотношений, полученных в [7], принимая для каждой из систем, что на каждом адсорбционном центре адсорбируется одна молекула адсорбата, т.е. стехиометрический коэффициент  $\beta_i = 1$ , поскольку в этом случае следует ожидать наиболее полной аналогии в свойствах адсорбированных и объемных растворов.

Возможность описания полученных экспериментальных зависимостей  $\ln \bar{\gamma}_i, \ln \bar{\gamma}_R$  уравнениями, вытекающими из моделей Вильсона:

$$\ln \bar{\gamma}_i = -\ln(1 - \bar{x}_R \Lambda_{Ri}) + \bar{x}_R \left[ \frac{\bar{x}_R \Lambda_{iR}}{1 - \bar{x}_i \Lambda_{iR}} - \frac{\bar{x}_i \Lambda_{Ri}}{1 - \bar{x}_R \Lambda_{Ri}} \right], \quad (1)$$

$$\ln \bar{\gamma}_R = -\ln(1 - \bar{x}_i \Lambda_{iR}) - \bar{x}_i \left[ \frac{\bar{x}_R \Lambda_{iR}}{1 - \bar{x}_i \Lambda_{iR}} - \frac{\bar{x}_i \Lambda_{Ri}}{1 - \bar{x}_R \Lambda_{Ri}} \right] \quad (2)$$

и NRTL:

$$\ln \bar{\gamma}_i = \bar{x}_R^2 \left[ \frac{\tau_{Ri} \exp(-2\alpha\tau_{Ri})}{(\bar{x}_i + \bar{x}_R \exp(-\alpha\tau_{Ri}))^2} + \tau_{iR} \frac{\exp(-\alpha\tau_{iR})}{(\bar{x}_R + \bar{x}_i \exp(-\alpha\tau_{iR}))^2} \right], \quad (3)$$

$$\ln \bar{\gamma}_R = \bar{x}_i^2 \left[ \frac{\tau_{iR} \exp(-2\alpha\tau_{iR})}{(\bar{x}_R + \bar{x}_i \exp(-\alpha\tau_{iR}))^2} + \tau_{Ri} \frac{\exp(-\alpha\tau_{Ri})}{(\bar{x}_i + \bar{x}_R \exp(-\alpha\tau_{Ri}))^2} \right] \quad (4)$$

Параметры уравнений (1)–(4), рассчитанные по зависимостям  $\ln \bar{y}_i$  от  $\bar{x}_i$  для различных систем и температур (К), и интервалы их описания в шкале  $\bar{x}_i$

№ п/п	Система	T, К	(1), (2)			(3), (4)			
			$1-\Lambda_{iR}$	$1-\Lambda_{Ri}$	Интервал	$\tau_{iR}$	$\tau_{Ri}$	$\alpha$	Интервал
1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -AY [9]	303	2.07	8.59	0.14–0.93	-4.9129	3.2170	0.1211	0–0.95
2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -AY [9]	318	1.86	5.69	0–0.94	-4.4852	4.4827	0.1579	0–0.96
3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -AY [9]	338	1.79	4.99	0–0.93	-3.0948	1.5105	0.2091	0–0.93
4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -ACS [10]	293	7.10	5.15	0–0.97*	-6.0028	0.5408	0.0190	0–0.97
5	CCl <sub>4</sub> -AC [9]	303	2.92	4.34	0.16–0.91	-24.8983	24.6979	0.0049	0.1–0.94
6	CCl <sub>4</sub> -AC [9]	318	2.48	3.28	0–0.93	-12.7237	12.6996	0.0160	0–0.95
7	CH <sub>4</sub> -ПАУ10 [11]	120	3.40	4.02	0–1	-3.0210	-3.4150	-0.3184	0–1
8	CH <sub>4</sub> -ПАУ10 [11]	150	1.97	3.75	0–0.93*	-4.9947	4.9927	0.1022	0–0.93*
9	CH <sub>4</sub> -ПАУ10 [11]	190	1.58	2.95	0–1*	-4.9994	4.9965	0.1020	0–1*
10	EtOH-AY [9]	303	0.52	1.91	0.12–0.9	-0.1315	0.1315	15.9610	0–0.9
11	EtOH-AY [9]	318	–	–	–	4.8098	-0.1860	0.9717	0.1–1*
12	N <sub>2</sub> -AY481 [13]	77	–	–	–	-9.9281	2.8366	0.0020	<b>0.59</b> –0.95
13	N <sub>2</sub> -AY482 [13]	77	–	–	–	-9.7557	2.4065	0.0015	<b>0.6</b> –0.91
14	N <sub>2</sub> -AY483 [13]	77	5.72	5.14	<b>0.5</b> –0.88*	-8.9400	3.3487	0.0036	<b>0.5</b> –0.93
15	N <sub>2</sub> -AY484 [13]	77	4.79	6.67	<b>0.41</b> –0.82*	-8.4134	3.9763	0.0341	<b>0.41</b> –0.9
16	N <sub>2</sub> -МУ10X [14]	144	2.47	2.22	0–1	-2.9116	0.8124	-0.0006	0–1
17	N <sub>2</sub> -МУ5A [14]	144	3.42	1.57	0–1*	-2.8373	-1.1311	-0.4877	0–1
18	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -NaX [15]	298	1.40	1.36	0–1	-5.6524	4.9510	-0.0002	0–1
19	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -NaX [15]	323	0.39	0.92	0–1	0.4477	0.7591	1.0611	0–1
20	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -NaX [15]	423	0.78	0.76	<b>0–0.53</b>	0.2563	0.2440	0.1600	<b>0–0.53</b>
21	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -CaY [16]	323	2.27	3.25	0–1*	-3.6511	1.6616	0.0695	0–1
22	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -CaY [12]	413	2.23	2.78	0–1	-0.8594	-0.7841	0.8779	0–1
23	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -CaY [12]	293	3.74	5.30	0–1*	-1.3985	-1.2596	0.8193	0–1
24	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -CaY [12]	413	1.87	2.81	0–1*	-0.7150	-0.6795	1.3305	0–1
25	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -NaX [12]	433	0.61	0.58	0–1*	1.0025	0.6275	1.1423	0–1
26	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> -NaX [12]	298	–	–	–	-62.9248	77.0682	0.0030	<b>0.4</b> –0.9
27	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> -NaX [16]	373	–	–	–	-66.0780	73.9785	0.0016	0–1
28	Xe-NaX [11]	303	–	–	–	-69.4770	73.4321	0.0007	0–0.74*
29	N <sub>2</sub> -NaX [11]	90	–	–	–	5.5799	-2.7876	0.4022	0.03–1*

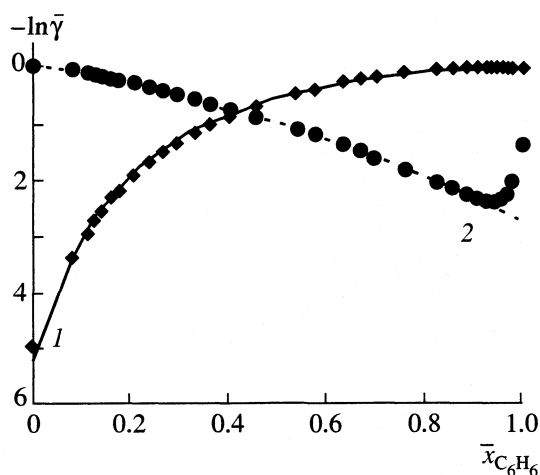


Рис. 1. Описание экспериментальных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбированного раствора  $C_6H_6$  (1) и вакансий (2) от мольной доли  $C_6H_6$  уравнениями (1), (2) для системы  $C_6H_6-AU$  при 318 К.

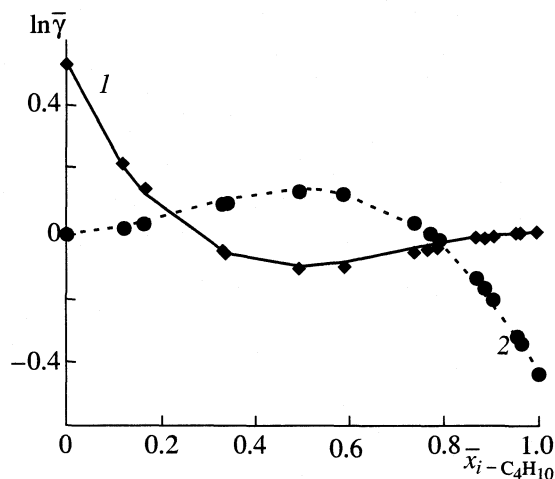


Рис. 2. Описание экспериментальных зависимостей коэффициентов активности компонентов адсорбированного раствора *изо*- $C_4H_{10}$  (1) и вакансий (2) от мольной доли *изо*- $C_4H_{10}$  уравнениями (3), (4), для системы *изо*- $C_4H_{10}-NaX$  при 373 К.

проверялась методом минимизации отклонений рассчитываемых по (1)–(4) и экспериментальных (найденных по [7]) значений  $\ln \bar{\gamma}_i$ ,  $\ln \bar{\gamma}_R$ . При этом находились параметры уравнений, приведенные в таблице. В уравнениях (1) – (4):  $\bar{x}_i$ ,  $\bar{x}_R$  – мольные доли адсорбционных комплексов и свободных адсорбционных центров;  $\Lambda_{iR}$ ,  $\Lambda_{Ri}$  – параметры уравнений Вильсона;  $\alpha$ ,  $\tau_{iR}$ ,  $\tau_{Ri}$  – параметры уравнений NRTL.

В качестве примеров на рис. 1–3 и в таблице поставлены экспериментальные и рассчитанные по (1)–(4) концентрационные зависимости  $\ln \bar{\gamma}_i$ ,  $\ln \bar{\gamma}_R$ , из анализа которых следует, что приведенные уравнения в широких интервалах составов адсорбированных растворов (жирным шрифтом выделены нижние границы интервалов, если они определялись имеющимися экспериментальными данными) количественно (отклонения рассчитываемых и экспериментальных значений не превышают 5%; случаи, когда отклонения достигали 15%, отмечены в таблице звездочкой) описывают экспериментальные зависимости, но уравнения (1), (2) могут быть использованы только для описания монотонных изменений  $\ln \bar{\gamma}_i$ ,  $\ln \bar{\gamma}_R$  с составом адсорбированного раствора для ограниченного числа систем, а трехпараметрические уравнения (3), (4) описывают и зависимости с экстремумами.

Анализ численных значений параметров уравнений, приведенных в таблице, показывает, что для большинства систем значения параметров находятся в физически допустимых пределах. Ясно, конечно, что для раствора AR, R применение мо-

делей в известной степени формально, поскольку параметры  $\Lambda_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$  являются функциями от энергий межмолекулярных взаимодействий ( $\epsilon_{AR}$ ,  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{RR}$ ) и неясно, какой смысл в рамках рассматриваемых моделей имеет взаимодействие между адсорбционными центрами адсорбентов. При этом дополнительное пояснение требуют случаи, когда  $\tau_{AR}$  и  $\tau_{RA}$  имеют одинаковые знаки. Поскольку [3, 8]

$$\tau_{AR} = (\epsilon_{AR} - \epsilon_{AA})/RT, \quad \tau_{RA} = (\epsilon_{AR} - \epsilon_{RR})/RT, \quad (5)$$

$$\epsilon_{AR} = (1-t)(\epsilon_{AA}\epsilon_{RR})^{1/2},$$

то при значениях параметра  $t$ , близких или равных нулю величины  $\tau_{AR}$  и  $\tau_{RA}$  должны иметь разные знаки, что и имеет место для большинства систем. Однако, если  $1 > t > 0.4$ , что имеет место в растворах с сильными межмолекулярными взаимодействиями [8] (см. системы 7, 17, 19, 20, 22–25 в таблице), то оба значения параметра могут иметь одинаковый знак. Что касается параметра  $\alpha$ , то и сами авторы [3] рассматривают его как подгоночный. Более подробное обсуждение физической достоверности параметров будет дано в следующем сообщении при анализе данных по адсорбции жидких бинарных растворов.

Таким образом, несмотря на отмеченный выше формализм, можно считать, что уравнения (1), (2) (для ограниченного числа систем) и (3), (4) (для большинства исследованных систем) удовлетворительно описывают концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов растворов, образующихся в микропорах активных углей и цеолитов.

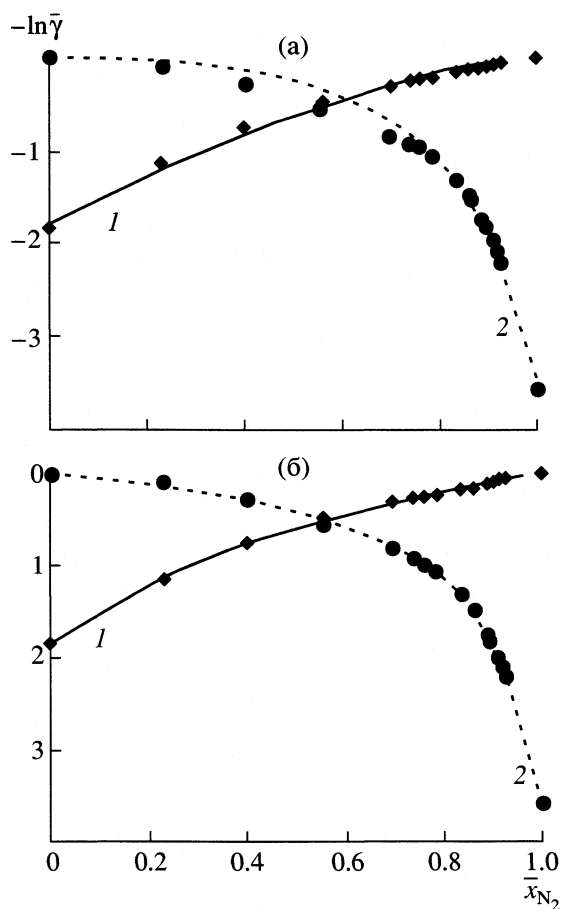


Рис. 3. Описание экспериментальной зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора  $N_2$  (1) и вакансий (2) от мольной доли  $N_2$  для системы  $N_2$ -МУ5А при 144 К; а – уравнениями (1), (2), б – уравнениями (3), (4).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32641).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовикова М.И., Годовиков И.А., Толмачев А.М. // Журн. физ. химии. 2002. В печати.
2. Wilson G.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 127.
3. Renon H., Prausnitz J.M. // AIChE Journal. 1968. V. 14. P. 135.
4. Tolmachev A.M. // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.
5. Толмачев А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 6. С. 529.
6. Толмачев А.М., Овчаренко И.Е., Цурикова С.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. С. 324.
7. Толмачев А.М., Годовикова М.И., Егоров Е.Н. // Журн. физ. химии. В печати.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. // Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. 1982. С. 276.
9. Ларионов О.Г. // Дис. докт. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1975. С. 324–335.
10. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane Sci. N.Y.: Acad. Press. 1975. V. 9. P. 1.
11. Фомкин А.А. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН. 1993. С. 398.
12. Трубников О.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
13. Аранович Г.Л. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1991. С. 318.
14. Danner R.P., Wenzel L.A. // AICh Journal. 1969. V. 15. № 4. P. 515.
15. Беринг Б.П., Серпинский В.В., Суринова С.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 12. С. 2603.
16. Астахов В.А. // Дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1969.

УДК 532.14:541.815+546.86

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СВИНЦА И ВИСМУТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 800 К

© 2003 г. Б. Б. Алчагиров\*, А. Г. Мозговой\*\*, О. И. Куршев\*

\*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик

\*\*Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 31.01.2003 г.

Методом ареометра исследована плотность жидких свинца и висмута от температуры плавления до ~800 К; доверительная погрешность приведенных исследований не более 0.2%. Показано, что результаты этих экспериментов хорошо согласуются с рекомендуемыми справочными данными о плотности расплавов свинца и висмута.

Свинец-висмутовый сплав эвтектического состава (55.5 мас. % Вi) – один из основных жидко-металлических теплоносителей для ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Поэтому исследование теплофизических свойств его компонентов (свинца и висмута) представляет большой практический интерес.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ареометрическим методом на опытной установке, детально описанной в [1–3], были выполнены измерения плотности расплавленных свинца и висмута в температурном диапазоне 573–773 К. В экспериментах использовались свинец марки С00 [4] и висмут марки Ви00 [5]. Их чистота составляла по паспорту завода-изготовителя не менее 99.99 мас. %.

Рабочий ареометр изготовлялся из стекла марки С50-1. Его наружный объем калибровался по дистиллированной воде и ртути при комнатной температуре с погрешностью около  $\pm 0.05\%$ . Разность уровней расплава в измерительной камере и отводном капилляре, а также глубина погружения ареометра в исследуемом жидком металле измерялись оптическим катетометром типа КМ-6 примерно с той же погрешностью. Внутренний диаметр капилляра и наружный диаметр стерженька ареометра определялись при помощи инструментального микроскопа типа УИМ-21. Термическое расширение материала ареометра учитывалось с применением данных [6].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенных измерений плотности расплавленных свинца и висмута представлены в табл. 1. Температура в ней указана по Международной температурной шкале 1990 г. (МТШ-90) [7].

Доверительная погрешность экспериментов [8], включающая систематическую и случайную составляющие, рассчитывалась по методике [9] и оказалась равной 0.2% во всем исследованном интервале температур.

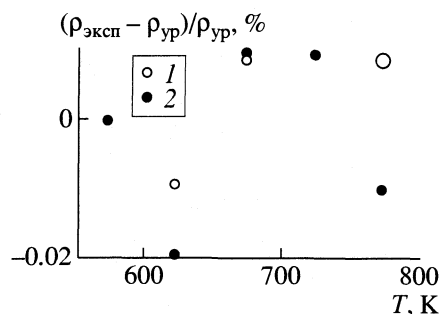
Полученные опытные данные о плотности жидких свинца и висмута обрабатывались методом наименьших квадратов линейным уравнением вида

$$\rho = a + b\tau, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность металлического расплава,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\tau = T/1000$  и  $T$  – температура по МТШ-90, К. Значения коэффициентов аппроксимирующего уравнения (1) приведены в табл. 2.

На рисунке показано отклонение экспериментальных значений  $\rho$  от полученных по аппроксимирующему уравнению (1). Их среднее квадратическое отклонение не превышало 0.01%. Это свидетельствовало о том, что вклад случайной погрешности в общую доверительную погрешность чрезвычайно мал, и им можно пренебречь.

Значения плотности жидких свинца и висмута, рассчитанные по уравнению (1), в пределах дове-



Отклонения экспериментальных значений плотности расплавленных металлов от полученных по аппроксимирующему уравнению (1); 1 – свинец, 2 – висмут.

**Таблица 1.** Экспериментальные значения плотности жидких свинца и висмута (кг/м<sup>3</sup>)

T, К	Pb	Bi
573.1	–	9985
623.1	10611.1	9923
673.1	10553.2	9866
723.1	10490.9	9806
773.1	10438.0	9744

**Таблица 2.** Значения коэффициентов аппроксимирующего уравнения (1)

Металл	a, кг/м <sup>3</sup>	-b, кг/(м <sup>3</sup> К)
Свинец	11361.2	1202
Висмут	10672.8	1200

рительной погрешности измерений согласуются с рекомендуемыми справочными данными [10], которые были получены на основании результатов совместной обработки имеющихся в литературе опытных данных о плотности расплавленных свинца и висмута [11]. Затем полученные данные о плотности жидких свинца и висмута можно использовать для расчета плотности расплавленной свинец-висмутовой эвтектики по закону аддитивности

$$\tilde{v}_{\text{Pb-Bi}} = \tilde{v}_{\text{Pb}}x_{\text{Pb}} + \tilde{v}_{\text{Bi}}x_{\text{Bi}}, \quad (2)$$

где  $\tilde{v}_{\text{Pb-Bi}}$ ,  $\tilde{v}_{\text{Pb}}$ ,  $\tilde{v}_{\text{Bi}}$  – мольный объем жидких свинец-висмутового сплава и его чистых компонентов соответственно;  $x_{\text{Pb}}$ ,  $x_{\text{Bi}}$  – концентрация свинца и висмута в смеси, мол. доли;  $x_{\text{Pb}} + x_{\text{Bi}} = 1$ . Значения плотности расплавленной эвтектики Pb–Bi,

рассчитанные по уравнению (2), отличаются от экспериментальных [12] и рекомендуемых справочных данных [10] на  $\pm 0.5\%$ . Это, вообще-то, ожидалось, так как ядерно-физические характеристики свинца и висмута близки друг к другу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоконов Х.Б., Задумкин С.П., Алчагиров Б.Б. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 4. С. 899.
2. Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б., Задумкин С.П. // Заводск. лаб. 1974. Т. 40. № 1. С. 42.
3. Алчагиров Б.Б. Поверхностные свойства щелочных металлов и бинарных металлических систем. Дис. ... докт. техн. наук. Нальчик: КБГУ, 1992. 279 с.
4. ГОСТ 22861-93. Свинец высокой чистоты. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1993. 7 с.
5. ГОСТ 10928-90. Висмут. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1990. 6 с.
6. Зимин В.С. Стеклодувное дело и стеклянная аппаратура для физико-химического эксперимента. М.: Химия, 1974. 328 с.
7. Preston-Thomas H. // Metrologia. 1990. V. 27. № 1. P. 3.
8. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. М.: Изд-во стандартов, 1976. 10 с.
9. Рабинович С.Т. // Метрология. 1970. № 1. С. 3.
10. Кириллов П.Л. Теплофизические свойства свинца, висмута и их эвтектического сплава. Препринт ФЭИ-0286. М.: ЦНИИАтоминформ, 1998. 28 с.
11. Пашаев Б.П., Палгаев Д.К., Пашук Е.Г., Ревенко В.Г. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1982. № 3 (35). С. 1.
12. Алчагиров Б.Б., Шампаров Е.М., Мозговой А.Г. // Теплофизика высоких температур. 2003. Т. 41. № 2. С. 247.



## ЯКОВ ИВАНОВИЧ ГЕРАСИМОВ (К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



23 сентября 2003 г. исполнилось 100 лет со дня рождения крупного ученого физикохимика, члена-корреспондента АН СССР, Лауреата Государственной премии СССР, Якова Ивановича Герасимова.

Жизни и творчеству этого известного ученого было посвящено немало публикаций в различных отечественных научных изданиях. Пожалуй, наиболее содержательным и глубоким является биографический очерк о жизни и научной деятельности Якова Ивановича Герасимова, написанный профессором Г.Ф. Ворониным и предпосланный книге “Я.И. Герасимов. Избранные труды” (М.: Наука, 1988), которая вышла в свет к 85-летию ученого. Однако мы считаем крайне важным напомнить основные этапы жизни и творчества этого яркого ученого и прекрасного человека сегодняшним читателям “Журнала физической химии”, редакционную коллегию которого он бесценно возглавлял в период с 1954 по 1983 г.

Определяя место Я.И. Герасимова как ученого, педагога и организатора отечественной науки, можно смело утверждать, что его влияние на развитие физической химии и, в особенности, химической термодинамики, было чрезвычайно велико. Главная научная задача, над решением которой всю жизнь работал Я.И. Герасимов и его сотрудники, – создание термодинамических основ материаловедения. Основная заслуга Я.И. Герасимова и его учеников состоит в разработке новых экспериментальных методов термодинамических исследований, позволивших в результате получить большой объем данных о свойствах различных классов неорганических веществ и материалов.

Научная работа Я.И. Герасимова началась в 1924 г. под руководством профессора А.В. Раковского, когда Яков Иванович был еще студентом химического отделения физико-математического факультета Московского университета. Вся последующая научная и педагогическая работа Я.И. Герасимова связана с МГУ, где он закончил аспирантуру и прошел путь от ассистента до профессора, заведующего лабораторией химической термодинамики (1941–1976 гг.), а с 1952 по 1982 г. руководил кафедрой физической химии.

Первая публикация Я.И. Герасимова вышла в 1927 г. и была посвящена разработке методов получения химически чистых солей, для чего требовались обширные знания по водно-солевым равновесиям. Начиная с 30-х годов, когда стала очевидной необходимость применения термодинамических методов для получения чистых веществ из природных руд, Я.И. Герасимов развивает самостоятельное направление – изучение гетерогенных равновесий металлургических реакций. В 1933–34 гг. им совместно с А.Н. Крестовниковым опубликована трехтомная монография “Химическая термодинамика в цветной металлургии”, которая позже (1960–1973 гг.) была существенно расширена и переиздана в семи томах. В 1940 г. Яков Иванович защитил докторскую диссертацию на тему “Термическая диссоциация металлических сульфидов”.

По окончании Великой Отечественной войны (в годы войны Я.И. Герасимов работал в Ашхабаде, куда была эвакуирована кафедра физической химии МГУ, и выполнял задания оборонных предприятий) коллектив ученых, руководимых Яко-

вом Ивановичем, вернулся к исследованиям в области металлургии. Начиная с 50-х годов его научные интересы смещаются в область изучения термодинамических свойств неорганических веществ. Объектами исследований становятся кислородсодержащие системы, галогениды, оксигалогениды, интерметаллиды и др. Развитие этих работ стало возможным благодаря совершенствованию экспериментальных методов термодинамики – метода электродвижущих сил в различных его вариантах, эффузионных и ионизационных измерений летучести веществ.

Я.И. Герасимов с самого начала своей научной работы стремился к тому, чтобы термодинамические данные приносили реальную пользу.

Обладая завидной “научной дальновзоркостью”, он видел дальнейшее развитие термодинамики в создании баз и банков экспериментальных данных, которые могут быть использованы как в практических целях, так и для прогнозирования свойств неизученных соединений. Вместе с тем Я.И. Герасимов считал, что даже если придет время, когда теоретики смогут рассчитывать свойства с необходимой точностью, то и тогда для обоснования теорий потребуется проводить эксперименты. Такой подход особенно актуален сейчас, когда компьютерные расчеты и моделирование все активнее выходят на передний край научных исследований.

Я.И. Герасимов опубликовал более 200 научных трудов, под его руководством защищено около 40 кандидатских диссертаций, среди его учеников – многие известные доктора наук. В 1981 г. за работы в области термодинамики полупроводников Я.И. Герасимов вместе с группой других ученых был удостоен Государственной премии СССР.

Велики заслуги Я.И. Герасимова перед высшей школой. В течение 30 лет он возглавлял крупнейшую в МГУ кафедру физической химии, подготовившую за эти годы несколько сотен специалистов. На протяжении многих лет Яков Иванович читал на химическом факультете МГУ лекции по общему курсу физической химии и специальные курсы – “Избранные главы химической

термодинамики” и “Термодинамика растворов” (последний курс лег в основу одноименного учебника). Он – один из авторов и редактор двухтомного, вышедшего двумя изданиями (1963 и 1973 гг.) учебника “Курс физической химии”, по которому училось не одно поколение видных химиков, возглавлявших в течение нескольких десятилетий советскую и российскую науку. Активное владение тремя иностранными языками позволило Якову Ивановичу участвовать в переводе и редактировании несколько иностранных учебников и монографий по физической химии.

Авторитет Якова Ивановича среди ведущих специалистов мира в области физической химии мира был исключительно высок. Так, в течение многих лет его мнением интересовался Нобелевский комитет, присуждая премии в области химии. Долгие годы Я.И. Герасимов вел большую научно-организационную работу, возглавлял Научный Совет АН СССР по химической термодинамике, более 25 лет и до последних дней своей жизни он был главным редактором “Журнала физической химии”, входил в состав редколлегии международного журнала “Химическая термодинамика”, в течение 10 лет состоял членом комитета Международного Совета по теоретической и прикладной химии ИЮПАК. Он был награжден многими орденами и медалями СССР. Сам Яков Иванович оценивал свои заслуги очень скромно, считая себя простым тружеником.

Успех его руководства определял высокий уровень культуры и огромный запас человеческой порядочности, благодаря которым любой член коллектива руководимой им кафедры мог чувствовать себя уверенно и свободно. Его демократизм, уважение достоинства своих коллег, подкупающая естественность поведения привлекали к нему и студентов, и маститых ученых. Мудрый, спокойный, доброжелательный, но принципиальный и способный проявить настойчивость там, где он был убежден в собственной правоте, проявляющий особую щепетильность в ситуациях, связанных с конъюнктурными соображениями или личной выгодой, – таким мы помним этого прекрасного человека.