

ISSN 0044-4537

Том 82, Номер 4

Апрель 2008



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 4 2008 Апрель

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»

© Российская академия наук, 2008 г.
© Редакция “Журнала физической
химии” (сооставитель), 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 82, номер 4, 2008

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Стандартные энтальпии образования кристаллической диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусной кислоты и продуктов ее диссоциации
А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, В. Э. Литвиненко 607
- Расчет энергии гиббса образования полостей в воде
Ф. В. Григорьев, М. В. Базилевский, С. Н. Жабин, А. Н. Романов, В. Б. Сулимов 612
- Корреляция энтропии и структурных характеристик для *трис*-ацетилацетонатов металлов
М. А. Беспятов, В. Н. Наумов, П. А. Стабников 621
- Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства бинарных растворов *n*-алкилбензолов
Ю. К. Сунцов 625
- Масс-спектрометрическое исследование сублимации трибромид лютетия в режимах кнудсена и ленгмюра
М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов, Д. Е. Воробьев, А. Е. Гришин, А. С. Крючков, К. В. Кремер 631

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Кинетическое ограничение в каталитических реакциях
В. Ф. Харламов 641
- Кинетические аспекты взаимодействия нитрит-иона с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином в водных и мицеллярных средах
О. И. Корнеева, Р. К. Чернова, С. Ю. Доронин 645
- Кинетика выделения нематической фазы при охлаждении изотропной фазы мезогенного силоксан-азометинового полиэфира
А. Г. Насонов, С. В. Бронников, К. Раклеиш 651
- Реакции β -диоксосоединений с пероксидом водорода при низких температурах
Л. В. Серебренников, А. В. Головкин, Д. И. Давлятишин, В. Ф. Шевельков 655

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Влияние температуры на тепловые эффекты кислотно-основного взаимодействия в водном растворе лимонной кислоты
Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова 662
- ИК-спектры поглощения водных растворов диметилсульфоксида в области 50–300 см⁻¹ и подвижность молекул воды
З. С. Клеменкова, Т. А. Новскова, А. К. Лященко 668
- Ступенчатое комплексообразование в системе дихлор(5,10,15,20-тетрафенилпорфинат)гафний(IV)–пиридин–толуол
Е. В. Моторина, Т. Н. Ломова 674
- Тепловые эффекты диссоциации малоновой кислоты
Т. Д. Орлова, П. А. Ромодановский, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин 681

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Влияние диссипации на колебательную динамику в системе двух взаимодействующих электронных состояний
И. О. Глебов, В. В. Еремин 684

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Влияние компонентов комплекса полимер–селен и молекулярной массы ионогенной полимерной матрицы на морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур

С. В. Валуева, А. И. Киппер, Л. Н. Боровикова, Д. Ю. Еришов, Н. А. Матвеева 702

Физико-химические свойства поверхности нанопорошков меди, полученных электровзрывным и газофазным методами

Т. А. Федущак, А. Е. Ермаков, М. А. Уймин, С. И. Галанов, Л. М. Величкина, В. С. Седой, А. В. Восмериков, Т. В. Петренко 708

Роль Ga–Pt-наночастиц в ароматизации низших алканов на цеолитах ZSM-5

М. Н. Михайлов, А. А. Дергачев, И. В. Мишин, Л. М. Кустов, А. Л. Лapidус 713

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Микрокалориметрическое исследование тепловых эффектов сорбции иминокислот на *n*-сульфокатионообменнике КУ-2 × 8

Д. Л. Котова, Е. Г. Давыдова, Т. А. Крысанова, А. В. Астапов 721

Влияние иммобилизации макроциклического тетрамина в монослоях лентгюра на селективность комплексообразования

М. А. Калинина, В. В. Арсланов, Д. С. Турыгин, Е. Ю. Терещенко, С. И. Желудева 725

Кислотно-основные свойства и химический состав поверхности системы InSb–ZnTe

И. А. Кировская, Е. Г. Шубенкова, О. Т. Тимошенко, Т. Н. Филатова 732

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Энтальпия и кинетика сорбционных процессов с участием волокнистых хемосорбентов вион

В. Д. Копылова, О. М. Зверев, А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов 739

Влияние температуры на газохроматографическое удерживание *n*-алканов, аренов и алканолов на открытой капиллярной колонке типа PLOT с аэросилом

Л. А. Онучак, И. А. Платонов, П. В. Смирнов, А. В. Диденко 745

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Зависимость потенциала электрода $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от дисперсности металлического палладия

О. В. Белоусов, Ю. В. Салтыков, Л. И. Дорохова, Л. А. Соловьев, С. М. Жарков 749

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохимическое поведение налидиксовой кислоты

А. В. Полищук, М. В. Казачек, Э. Т. Карасева, В. Е. Карасев 754

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гидратные свойства и подвижность молекул в системах белок–дисахариды при малой влажности

Г. Н. Федюкина, В. Я. Волков 759

The Influence of Malathion and Its Decomposition Products on Free and Immobilized Acetylcholinesterase

D. Krstić, M. Čolović, M. B. Kralj, P. Trebše, K. Krinulović, V. Vasić 768

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

| | |
|---|-----|
| Изменение состояния частиц серебряного золя после низкотемпературных обработок <i>Е. А. Кононова, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодковский</i> | 774 |
|---|-----|

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| | |
|--|-----|
| Диэлектрические свойства диолов и триолов: 2,3-бутандиол <i>В. И. Журавлев, Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, Е. П. Выдрина</i> | 780 |
| Термическое разложение спиртов в окрестности критической точки <i>В. И. Дворянчиков, М. М. Зарипилова, Г. А. Рабаданов</i> | 782 |
| Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода–неорганический высаливатель–алкиловые эфиры полиэтиленгликоля <i>О. С. Кудряшова, С. А. Денисова, А. Е. Леснов, М. А. Попова</i> | 786 |
| Энтальпии растворения и сольватации L-серина в водно-спиртовых растворах при 298.15 К <i>И. Н. Межевой, В. Г. Баделин</i> | 789 |
| Экспериментальное моделирование процессов образования клатратных гидратов озона в верхних слоях атмосферы <i>Т. А. Высоких, Т. В. Ягодковская, С. В. Савилов, В. В. Лунин</i> | 792 |
| Образование сферических полостей при окислении наночастиц Со <i>П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, В. И. Зайковский, Н. В. Песков, В. В. Лунин</i> | 796 |

Contents

Vol. 82, No. 4, 2008

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Ltd.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry A* ISSN 0036-0244.

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Standard Enthalpies of Formation of Crystalline
Diethylenetriamino-N,N,N',N'',N'''-pentaacetic Acid and Its Dissociation Products
A. I. Lytkin, N. V. Chernyavskaya, and V. E. Litvinenko 607
- Calculations of the Gibbs Energy of Formation of Cavities in Water
F. V. Grigor'ev, M. V. Bazilevskii, S. N. Zhabin, A. N. Romanov, and V. B. Sulimov 612
- Correlation between Entropy and Structural Characteristics of Metal *trans*-Acetylacetonates
M. A. Bespyatov, V. N. Naumov, and P. A. Stabnikov 621
- Liquid–Vapor Phase Equilibria and the Thermodynamic Properties
of Binary Solutions of *n*-Alkylbenzenes
Yu. K. Suntsov 625
- A Mass Spectrometric Study of the Sublimation of Lutetium Tribromide
under Knudsen and Langmuir Conditions
*M. F. Butman, L. S. Kudin, V. B. Motalov, D. E. Vorob'ev,
A. E. Grishin, A. S. Kryuchkov, and K. W. Krämer* 631
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- Kinetic Limitations in Catalytic Reactions
V. F. Kharlamov 641
- The Kinetic Aspects of the Interaction of Nitrite Ions with Sulfanilic Acid
and 1-Naphthylamine in Aqueous and Micellar Media
O. I. Korneeva, R. K. Chernova, and S. Yu. Doronin 645
- The Kinetics of Nematic Phase Isolation by Cooling the Isotropic Phase
of Mesogenic Siloxane–Azomethine Polyether
A. G. Nasonov, S. V. Bronnikov, and K. Raklesh 651
- Reactions of β -Dioxo Compounds with Hydrogen Peroxide at Low Temperatures
L. V. Serebrennikov, A. V. Golovkin, D. I. Davlyatshin, and V. F. Shevel'kov 655
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- The Influence of Temperature on the Heat Effects of Acid–Base Interaction
in Aqueous Solutions of Citric Acid
L. A. Kochergina, V. P. Vasil'ev, D. V. Krutov, and O. N. Krutova 662
- The IR Absorption Spectra of Aqueous Solutions of Dimethylsulfoxide
over the Frequency Range 50–300 cm⁻¹ and the Mobility of Water Molecules
Z. S. Klemenkova, T. A. Novskova, and A. K. Lyashchenko 668
- Step Complex Formation
in the Dichloro(5,10,15,20-tetraphenylporphinate)hafnium(IV)–Pyridine–Toluene System
E. V. Motorina and T. N. Lomova 674
- The Heat Effects of Malonic Acid Dissociation
T. D. Orlova, P. A. Romodanovskii, N. G. Dmitrieva, and S. N. Gridchin 681
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- The Influence of Dissipation on Vibrational Dynamics in a System
of Two Interacting Electronic States
I. O. Glebov and V. V. Eremin 684

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

- The Influence of Polymer–Selenium Complex Components and the Molecular Weight of the Ionogenic Polymeric Matrix on the Morphologic Characteristics of Selenium-Containing Nanostructures
S. V. Valueva, A. I. Kipper, L. N. Borovikova, D. Yu. Ershov, and N. A. Matveeva 702
- The Physicochemical Properties of the Surface of Copper Nanopowders Prepared by the Electroexplosion and Gas-Phase Methods
T. A. Fedushchak, A. E. Ermakov, M. A. Uimin, S. I. Galanov, L. M. Velichkina, V. S. Sedoi, A. V. Vosmerikov, and T. V. Petrenko 708
- The Role Played by Ga–Pt Nanoparticles in the Aromatization of Lower Alkanes on ZSM-5 Zeolites
M. N. Mikhailov, A. A. Dergachev, I. V. Mishin, L. M. Kustov, and A. L. Lapidus 713
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- A Microcalorimetric Study of the Heat Effects of Sorption of Imino Acids on KU-2×8 H-Sulfocation Exchanger
D. L. Kotova, E. G. Davydova, T. A. Krysanova, and A. V. Astapov 721
- The Influence of Macrocyclic Tetraamine Immobilization in Langmuir Monolayers on Complex Formation Selectivity
M. A. Kalinina, V. V. Arslanov, D. S. Turygin, E. Yu. Tereshchenko, and S. I. Zheludeva 725
- The Acid–Base Properties and Chemical Composition of the Surface of the InSb–ZnTe System
I. A. Kirovskaya, E. G. Shubenkova, O. T. Timoshenko, and T. N. Filatova 732
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

- The Enthalpy and Kinetics of Sorption on VION Fibrous Chemisorbents
V. D. Kopylova, O. M. Zverev, A. V. Astapov, and Yu. S. Peregudov 739
- The influence of Temperature on the Gas Chromatographic Retention of *n*-Alkanes, Arenes, and Alkanols in a PLOT Capillary Column with Aerosil
L. A. Onuchak, I. A. Platonov, P. V. Smirnov, and A. V. Didenko 745
-

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

- The Dependence of the PdCl₄²⁻/Pd⁰ Electrode Potential on the Dispersity of Metallic Palladium
O. V. Belousov, Yu. V. Saltykov, L. I. Dorokhova, L. A. Solov'ev, and S. M. Zharkov 749
-

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

- The Photochemical Behavior of Nalidixic Acid
A. V. Polishchuk, M. V. Kazachek, E. T. Karaseva, and V. E. Karasev 754
-

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

- Hydrate Properties and Molecular Mobility in the Protein-Disaccharide Systems at Low Humidity
G. N. Fedukina and V. Ya. Volkov 759
- The Influence of Malathion and the Decomposition of Products on Free and Immobilized Acetylcholinesterase
D. Krstić, M. Čolovic, M. B. Kralj, P. Trebše, K. Krinulović, and V. Vasić 768
-

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Changes in the State of Silver Sol Particles after Low-Temperature Treatments

E. A. Kononova, I. I. Mikhaleiko, and V. D. Yagodovskii

774

SHORT COMMUNICATIONS

Dielectric Properties of Diols and Triols: 2,3-Butanediol

V. I. Zhuravlev, N. V. Lifanova, T. M. Usacheva, and E. P. Vydrina

780

Thermal Decomposition of Alcohols in the Vicinity of Critical Point

V. I. Dvoryanchikov, M. M. Zaripilova, and G. A. Rabadanov

782

Phase and Extractive Equilibria in the Water-Inorganic Salting-out Agent-Polyethyleneglycol Alkyl Ether Systems

O. S. Kudryashova, S. A. Denisova, A. E. Lesnov, and M. A. Popova

786

The Enthalpies of Solution and Solvation of L-Serine in Aqueous Alcoholic Solutions at 298.15 K

I. N. Mezhevoi and V. G. Badelin

789

Experimental Modeling of the Processes of Ozone Hydrate Clathrate Formation

T. A. Vysokikh, T. V. Yagodovskaya, S. V. Savilov, and V. V. Lunin

792

Formation of Spherical Voids in the Oxidation of Co Nanoparticles

P. A. Chernavskii, G. V. Pankina, V. I. Zaikovskii, N. V. Peskov, and V. V. Lunin

796

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ДИЭТИЛЕНТРИАМИН-N,N,N',N'',N'''-ПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ДИССОЦИАЦИИ

© 2008 г. А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, В. Э. Литвиненко

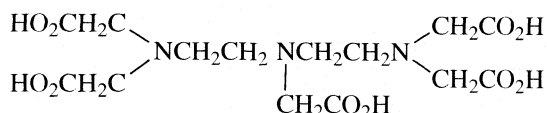
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: ail@isuct.mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2006 г.

Определены тепловые эффекты растворения диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусной кислоты (H_5dtpa) в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования H_5dtpa и продуктов ее диссоциации.

Диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусная кислота (H_5dtpa)



принадлежит к биологически активным комплексонам, способным транспортировать микроэлементы в живой организм и растения в усваиваемой форме, и используется в сельском хозяйстве, животноводстве, пищевой промышленности [1].

H_5dtpa является потенциально восьмидентатным лигандом, образуя устойчивые моноядерные комплексонаты с большинством известных катионов. Данные по стандартным термодинамическим характеристикам этого комплексона в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования H_5dtpa и продуктов ее диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения H_5dtpa в воде и водных растворах гидроксида калия при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался препарат H_5dtpa , синтезированный в ВНИИ ИРЕА (г. Москва). Содержание основного вещества в H_5dtpa по результатам потенциометрического титрования составило $99.88 \pm 0.20\%$. Бескарбонатные растворы щелочи готовились по обычной методике из реактивов марки “х.ч.” [2]. Нитрат калия квалификации “х.ч.” был дважды перекристаллизован [3] из бидистиллята.

Для расчета стандартной энтальпии образования H_5dtpa и продуктов ее диссоциации в водном растворе прямым калориметрическим методом при 298.15 К были измерены теплоты растворе-

ния кристаллического комплексона в воде и в растворе гидроксида калия. Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [4]. В качестве датчика температуры использовали термистор КМТ-14.

Термостатирование калориметрической ячейки осуществлялось в термостате, снабженном ПИД-регулятором с точностью 0.002 К. Датчиком температуры термостата являлся платиновый термометр сопротивления. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости – 46.64 мл. Рабочий объем ампулы – $1-1.6 \text{ см}^3$, максимальная термометрическая чувствительность калориметрической установки составляла $(0.5-2) \times 10^{-2}$ Дж/мм шкалы самописца. Относительная погрешность измерений по теплотам растворения стандартного вещества – 0.1–0.3%.

Работа установки проверялась по интегральным энтальпиям растворения в воде кристаллического хлорида калия и считалась пригодной для измерений, если определенная в ней величина $\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}(\text{KCl} \infty \text{H}_2\text{O})$ отличалась от стандартной не более чем на 0.3%. В качестве стандартной использовалась наиболее надежная в настоящее время величина $\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}(\text{KCl} \infty \text{H}_2\text{O}) = 17.234 \pm 0.018 \text{ кДж/моль}$, соответствующая стандарту SRM 1655 NBS [5]. Тепловое значение калориметра для воды составляло $87 \pm 12 \text{ Дж/К}$ [6] и практически совпадало с тепловым значением калориметра для гидроксида калия. Навески кристаллической H_5dtpa взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г.

Экспериментальные данные по тепловым эффектам растворения при различных разведениях представлены в табл. 1 и 2.

Доверительный интервал среднего значения ΔH из трех–четырех параллельных опытов вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав

Таблица 1. Количество теплоты, измеренное в опытах (Q), теплота растворения (И) ДТПА в воде и энтальпии образования H_5dtpa в водном растворе при 298.15 К (кДж/моль)

| m , г | $c \times 10^3$, моль $H_5dtpa/1000$ г H_2O | Q , Дж | $U \pm 1.5$, кДж/моль | $nH_2O/моль H_5dtpa$ | $-\Delta_f H^\circ(H_5dtpa, p-p, nH_2O) \pm 6.8$ | $-\Delta_f H^\circ(H_5dtpa, p-p, nH_2O, гип. недис.)$ |
|---------|--|----------|------------------------|----------------------|--|---|
| 0.00385 | 0.345 | 1.552 | 94.00 | 156862 | 2185.5 | 2187.9 ± 7.1 |
| 0.00440 | 0.410 | 1.689 | 89.50 | 137195 | 2190.7 | 2189.4 ± 7.0 |
| 0.00640 | 0.589 | 2.237 | 81.50 | 94321 | 2198.4 | 2192.8 ± 7.3 |
| 0.00685 | 0.630 | 2.376 | 80.89 | 88125 | 2198.6 | 2196.6 ± 7.1 |
| 0.01010 | 0.929 | 2.872 | 66.30 | 59768 | 2213.2 | 2210.8 ± 7.1 |
| 0.01155 | 1.062 | 3.036 | 61.30 | 52265 | 2218.2 | 2215.4 ± 7.1 |
| 0.01170 | 1.076 | 3.042 | 60.62 | 51595 | 2218.9 | 2213.8 ± 7.3 |
| 0.01220 | 1.122 | 3.116 | 59.56 | 49480 | 2219.9 | 2214.6 ± 7.3 |
| 0.01240 | 1.140 | 3.008 | 56.57 | 48682 | 2222.9 | 2217.4 ± 7.3 |
| 0.01290 | 1.186 | 3.177 | 57.43 | 46795 | 2222.1 | 2216.4 ± 7.3 |
| 0.01645 | 1.513 | 3.535 | 50.11 | 36397 | 2229.4 | 2223.3 ± 7.3 |
| 0.01812 | 1.669 | 3.502 | 45.07 | 33260 | 2234.4 | 2228.2 ± 7.4 |

Таблица 2. Количество теплоты, измеренное в опытах (Q), и тепловые эффекты растворения H_5dtpa в растворе КОН при 298.15 К (Дж/моль)

| I | c_{KON} , моль/л | $m_{ДТПА}$, г | $-Q$, Дж | $-\Delta_{sol}H$ | моль КОН/моль H_5dtpa | $\Delta Z^2\psi(I)$ |
|-------|--------------------|----------------|-----------|------------------|-------------------------|---------------------|
| 0.023 | 0.0150 | 0.00560 | 2.844 | 118412 | 29.137 | 2636.07 |
| | | 0.00580 | 3.034 | 121963 | 28.138 | |
| | | 0.00650 | 3.521 | 126297 | 25.107 | |
| | | | | (122224 ± 9804) | | |
| 0.041 | 0.0296 | 0.00715 | 3.657 | 119256 | 44.951 | 2985.44 |
| | | 0.00725 | 3.722 | 119706 | 44.331 | |
| | | 0.00935 | 4.778 | 119149 | 34.379 | |
| | | | | (119370 ± 735) | | |
| 0.063 | 0.0450 | 0.01275 | 6.432 | 117634 | 37.963 | 3494.21 |
| | | 0.01310 | 6.432 | 114481 | 37.353 | |
| | | 0.01420 | 7.082 | 116282 | 34.460 | |
| | | | | (116132 ± 3927) | | |
| 0.146 | 0.0606 | 0.01712 | 8.142 | 110894 | 38.545 | 4623.04 |
| | | 0.02170 | 9.904 | 106425 | 30.378 | |
| | | 0.02285 | 10.640 | 108572 | 28.842 | |
| | | | | 108630 ± 5549 | | |

Примечание. Средние значения $\Delta_{sol}H$ приведены в скобках.

рассчитывали на персональном компьютере с использованием программы RRSU [7].

Теплоты сгорания кристаллического комплекса, приведена в [8, 9]:

$$\Delta_f H^\circ(C_{14}H_{23}O_{10}N_3, \text{кр. } 298.15 \text{ К}) = -2279.5 \pm 5.3 \text{ кДж/моль.}$$

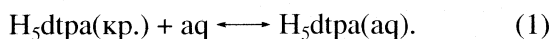
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стандартная энтальпия образования кристаллической H_5dtpa , рассчитанная на основании эн-

Теплоту сгорания авторы [8, 9] измеряли в жидком калориметре типа В-08-МА с изотерми-

ческой оболочкой и стационарной калориметрической бомбой. Энергетический эквивалент калориметра (8462.1 ± 2.6 кДж/В) определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, синтезированной во ВНИИ им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург). Кислота аттестована на содержание основного вещества $99.995 \pm 0.001\%$ при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.4 ± 4.5 кДж/кг.

Анализ продуктов реакции на CO_2 проводили по методике Россини [10]. Метод основан на поглощении диоксида углерода аскаритом (гидроксид натрия на асбесте) и определении количества CO_2 по увеличению массы адсорбента. Полученные величины достаточно надежны. Растворение кристаллической H_5dtpa в воде протекает по схеме:



Энтальпию образования комплексона в растворе при различных разведениях находим по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{dtpa}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{dtpa}, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_r H_{(1)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_3, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) = -2279.5$ кДж/моль, $\Delta_r H_{(1)}$ – теплота растворения H_5dtpa при различных разбавлениях. Полученные величины приведены в табл. 1.

Стандартную энтальпию образования недиссоциированных молекул H_5dtpa в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечном разведении вычисляли по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{dtpa}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{dtpa}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \alpha(\text{H}_5\text{dtpa})\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{dtpa}^-) + \\ + \alpha(\text{H}_4\text{dtpa}^-)((\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{dtpa}^-) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{dtpa}^{2-})) + \\ + \alpha(\text{H}_3\text{dtpa}^{2-})((\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{dtpa}^-) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{dtpa}^{2-}) + \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{dtpa}^{3-})) + \\ + \alpha(\text{H}_2\text{dtpa}^{3-})((\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{dtpa}^-) + \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{dtpa}^{2-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{dtpa}^{3-}) + \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Hdtpa}^{4-})) + \alpha(\text{Hdtpa}^{4-})((\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{dtpa}^-) + \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{dtpa}^{2-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{dtpa}^{3-}) + \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Hdtpa}^{4-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{dtpa}^{5-})), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\alpha(\text{H}_5\text{dtpa})$, $\alpha(\text{H}_4\text{dtpa}^-)$, $\alpha(\text{H}_3\text{dtpa}^{2-})$, $\alpha(\text{H}_2\text{dtpa}^{3-})$, $\alpha(\text{Hdtpa}^{4-})$ – доли частиц H_5dtpa , H_4dtpa^- , $\text{H}_3\text{dtpa}^{2-}$, $\text{H}_2\text{dtpa}^{3-}$, Hdtpa^{4-} ; $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_4\text{dtpa}^-)$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{dtpa}^{2-})$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{dtpa}^{3-})$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Hdtpa}^{4-})$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{dtpa}^{5-})$ – изменение энтальпии в процессах последовательно-

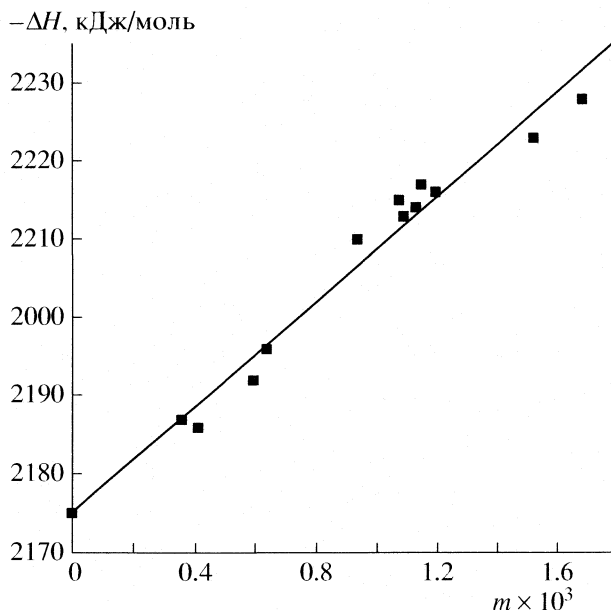
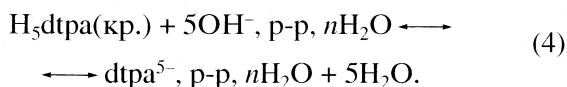


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования H_5dtpa в водном растворе.

го протонирования dtpa^{5-} . Эти значения определены в [11, 12]. Шестым членом правой части уравнения можно пренебречь, сумма второго, третьего и четвертого и пятого членов не превышает 7.5 кДж/моль. Равновесный состав системы рассчитывали с использованием программы RRSU [7].

Пересчет термодинамических констант диссоциации на фиксированные значения ионной силы выполняли по уравнению Дэвис [13]. Стандартную энтальпию образования H_5dtpa в гипотетически недиссоциированном состоянии находили экстраполяцией величин, полученных с помощью уравнения (3) на нулевое значение моляльности раствора. В результате графической экстраполяции по методу наименьших квадратов найдена величина $\Delta_f H^\circ(\text{H}_5\text{dtpa}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = -2175.16 \pm 1.69$ кДж/моль (рис. 1).

Стандартная энтальпия образования H_5dtpa в гипотетически недиссоциированном состоянии рассчитана нами также на основании результатов измерений теплот растворения комплексона в растворах щелочи различной концентрации по уравнению:



В табл. 2 приведены экспериментальные данные по тепловым эффектам растворения H_5dtpa в растворах щелочи.

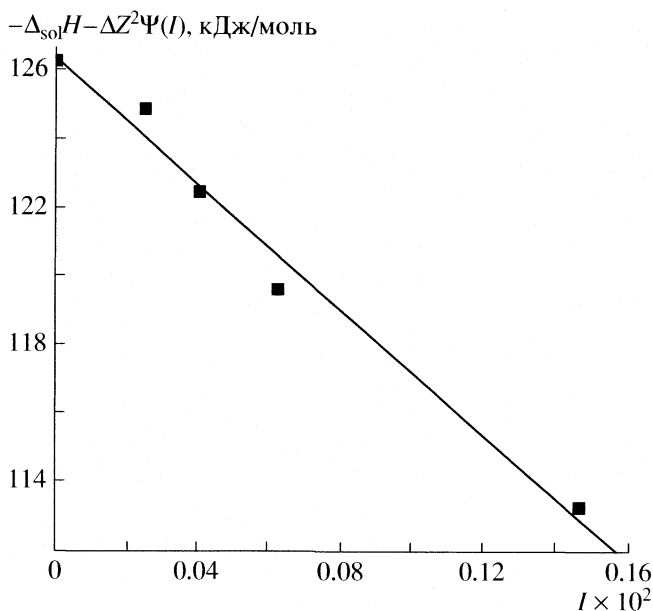


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения $H_5dtpa(кр.)$ в растворе КОН при бесконечном разведении.

Изменение энтальпии при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению с одним индивидуальным параметром [14]:

$$\Delta_{sol}H_{(4)} - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H_{(4)}^0 - bI, \quad (5)$$

где $\Delta_{sol}H_{(4)}$ и $\Delta H_{(4)}^0$ – энтальпии реакции при конечном и нулевом значениях ионной силы. Графическое решение этого уравнения приведено на рис. 2.

По тепловому эффекту: $\Delta_f H^\circ(5) = -126.3$ кДж/моль и данным справочника [15]: $\Delta_f H^\circ(H_2O) = -285.83$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(OH^-) = -230.04$ кДж/моль рассчитали стандартную энтальпию образования частицы $dtpa^{5-}$:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(dtpa^{5-}, p-p, nH_2O, 298.15 K) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(H_5dtpa, кр., 298.15 K) + \\ &+ 5\Delta_f H^\circ(OH^-, p-p, nH_2O, 298.15 K) + \\ &+ \Delta_f H_{(4)}(298.15 K) - 5\Delta_f H^\circ(H_2O, ж., 298.15 K) = \\ &= -2126.85 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Стандартные энтальпии образования частиц H_5dtpa , H_4dtpa^- , H_3dtpa^{2-} , H_2dtpa^{3-} , $Hdtpa^{4-}$ находили по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(Hdtpa^{4-}, p-p, nH_2O, \text{гип. недис.}, 298.15 K) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(dtpa^{5-}, p-p, nH_2O, \text{гип. недис.}, 298.15 K) - \\ &- \Delta_{diss} H^\circ(Hdtpa^{4-}, 298.15 K) = -2160.79 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(H_2dtpa^{3-}, p-p, nH_2O, \text{гип. недис.}, 298.15 K) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(Hdtpa^{4-}, p-p, nH_2O, \text{гип. недис.}, 298.15 K) - \\ &- \Delta_{diss} H^\circ(H_2dtpa^{3-}, 298.15 K) = -2179.36 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_f H^\circ(H_3dtpa^{2-}, p-p, nH_2O, \text{гип. недис.}, 298.15 K) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(H_2dtpa^{3-}, p-p, nH_2O, \text{гип. недис.}, \\ &298.15 K) - \Delta_{diss} H^\circ(H_3dtpa^{2-}, 298.15 K) = \\ &= -2186.89 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_f H^\circ(H_4dtpa^-, p-p, nH_2O, \text{гип. недис.}, 298.15 K) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(H_3dtpa^{2-}, p-p, nH_2O, \text{гип. недис.}, 298.15 K) - \\ &- \Delta_{diss} H^\circ(H_4dtpa^-, 298.15 K) = \\ &= -2184.80 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_f H^\circ(H_5dtpa, p-p, nH_2O, \text{гип. недис.}, 298.15 K) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(H_4dtpa^-, p-p, nH_2O, \text{гип. недис.}, 298.15 K) - \\ &- \Delta_{diss} H^\circ(H_5dtpa, 298.15 K) = \\ &= -2178.53 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Здесь $\Delta_{diss} H^\circ(Hdtpa^{4-})$, $\Delta_{diss} H^\circ(H_2dtpa^{3-})$, $\Delta_{diss} H^\circ(H_3dtpa^{2-})$, $\Delta_{diss} H^\circ(H_4dtpa^-)$, $\Delta_{diss} H^\circ(H_5dtpa)$ – стандартные энтальпии ступенчатой диссоциации H_5dtpa в водном растворе. Эти значения равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку ступенчатым теплотам протонирования аниона кислоты, т.е. $\Delta_{diss} H^\circ(Hdtpa^{4-}) = -\Delta_{acc} H^\circ(dtpa^{5-})$ [11, 12]. Стандартные энтальпии образования недиссоциированных молекул H_5dtpa , найденные двумя независимыми путями, в пределах погрешности согласуются между собой, поэтому в качестве наиболее вероятного значения принимали среднее взвешенное.

Стандартные энтальпии образования H_5dtpa и продуктов ее диссоциации в водном растворе получены впервые и являются ключевыми величинами в термодинамике растворов диэтилентриамин-N,N,N',N'',N''-пентауксусной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
3. Карякин Ю.В., Анилов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 217.
4. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
5. Kilday M.V. // J. Reseach N.B.S. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
6. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964. 300 с.

7. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. С. 81.
8. Копнышев С.Б. Стандартные энтальпии сгорания и образования аминокислот и комплексонов: Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1989. 161 с.
9. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
10. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini N.Y., L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
11. Милюков П.М., Поленова Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. Вып. 11. С. 1659.
12. Милюков П.М., Поленова Н.В. // Там же. 1974. Т. 17. В. 11. С. 1636.
13. Davies C.M. // J. Chem. Soc. 1983. P. 2093.
14. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 264 с.
15. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.75, 538.9

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОСТЕЙ В ВОДЕ

© 2008 г. **Ф. В. Григорьев***, **М. В. Базилевский****, **С. Н. Жабин***,
А. Н. Романов*, **В. Б. Сулимов***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский
вычислительный центр

**Российская академия наук, Центр фотохимии, Москва

E-mail: fedor.grigoriev@gmail.com

Поступила в редакцию 06.12.2006 г.

В работе методом термодинамического интегрирования рассчитана энергия Гиббса ΔG_{cav} образования полостей в воде, соответствующих органическим молекулам различного объема и формы с характерными радиусами 3–7 Å, а также сферам с радиусами 3–6 Å. Статистические интегралы вычислены методом моделирования Монте–Карло ансамбля молекул воды с периодическими граничными условиями при температуре 25°C и давлении 1 атм. Взаимодействие между молекулами воды описано в рамках четырехточечной неполяризуемой модели TIP4P. Получено, что ранее установленная для сфер с радиусами не более 5 Å пропорциональность ΔG_{cav} объему полости V выполняется и для полостей, соответствующих органическим молекулам различного объема и формы, в том числе и с характерным радиусом >5 Å. Возможное объяснение сохранения зависимости $\Delta G_{\text{cav}} \propto V$ для больших характерных радиусов дано в рамках двухпиковой биномиальной модели эффекта кавитации. Сделан вывод, что установленная зависимость $\Delta G_{\text{cav}} = \alpha V$ может быть использована для расчета неполярной части энергии Гиббса сольватации в неявных моделях воды.

Во многих задачах, имеющих практическое приложение, требуется за относительно короткое время рассчитать энергию Гиббса сольватации ΔG_{solv} большого числа органических молекул. Наиболее последовательный способ расчета ΔG_{solv} связан с использованием методов молекулярно-динамического (МД) моделирования и моделирования Монте–Карло (МК) ансамбля молекул воды, в котором квазиравновесным образом появляется потенциал, соответствующий растворяемой молекуле. Однако такой способ расчета требует для своей реализации перебора большого числа ($\sim 10^8$ – 10^9) микросостояний ансамбля и вычисления потенциальной энергии системы в каждом из них, что ограничивает возможности непосредственного применения методов МД и МК в таких задачах.

Для ускорения расчета ΔG_{solv} используют неявные модели воды [1], содержащие эмпирические параметры, величины которых выбираются так, чтобы удовлетворить набору экспериментальных данных и (или) результатам МД- и МК-моделирования. В таких неявных моделях удобно выделить в качестве отдельного слагаемого энергию Гиббса образования недоступной для молекул воды полости ΔG_{cav} . Полость взаимодействует с молекулами воды как абсолютно твердая стенка ($U = \infty$ внутри полости, $U = 0$ снаружи), а ее форма определяется геометрией и атомарным составом растворяемой молекулы. При вычислении ΔG_{cav} методом МК установлено, что для полостей сферической фор-

мы радиуса R величина $\Delta G_{\text{cav}} \propto V$ (V – объем полости) при $R < 5$ Å, при $R > 12$ – 15 Å значение $\Delta G_{\text{cav}} \propto S$, где S – площадь поверхности полости, а в промежуточной области имеет место переход от одной зависимости к другой [2, 3]. Для построения неявной модели расчета ΔG_{cav} важно установить, в какой мере эти зависимости могут быть применены к полостям несферической формы. Такие полости удобно характеризовать двумя эффективными радиусами R_S, R_V , определяемые через S и V соответственно:

$$R_S = (S/4\pi)^{1/2}, \quad R_V = (3V/4\pi)^{1/3}. \quad (1)$$

В настоящей работе с целью установления области применимости зависимости $\Delta G_{\text{cav}} \propto V$ методом МК-моделирования проведен расчет ΔG_{cav} для полостей, соответствующих 34 органическим молекулам различного объема и формы с характерными радиусами 3–7 Å, а также сферам с радиусами 3–6 Å. Для расчета использован метод термодинамического интегрирования с двухступенчатой схемой роста потенциала полости, позволяющей получить пригодный для численного моделирования потенциал, эквивалентный стеночному. Погрешность расчета ΔG_{cav} оценивалась по разности изменения абсолютной величины энергии Гиббса для прямого и обратного процессов. Для каждой молекулы были вычислены величины S, V, R_S, R_V , а также коэффициент несферичности χ_{NS} , кото-

рый позволяет классифицировать молекулы по степени отклонения их формы от сферической.

Полученные в результате МК-моделирования величины ΔG_{cav} аппроксимированы однопараметрической линейной функцией от объема полостей. Аналогичная аппроксимация проведена и от площади полостей.

Метод термодинамического интегрирования с двухступенчатой схемой роста потенциала для расчета ΔG_{cav}

В рамках метода термодинамического интегрирования (ТИ) изменение энергии Гиббса системы ΔG в результате квазиравновесного появления внешнего потенциала U_{ext} дается следующим выражением [4]:

$$\Delta G = \int_0^1 \langle \partial U_{\text{ext}}(\lambda) / \partial \lambda \rangle_{\lambda} d\lambda,$$

где $\langle \partial U_{\text{ext}}(\lambda) / \partial \lambda \rangle_{\lambda} = \int_{\Gamma} (\partial U_{\text{ext}}(\lambda) / \partial \lambda) \exp(-\beta(U_{\text{ext}}(\lambda) + U_{\text{ww}})) / \int_{\Gamma} \exp(-\beta(U_{\text{ext}}(\lambda) + U_{\text{ww}}))$, λ – безразмерный параметр, $0 \leq \lambda \leq 1$; $U_{\text{ext}}(\lambda = 0) = 0$, $U_{\text{ext}}(\lambda = 1) = U_{\text{ext}}$ (в простейшем случае $U_{\text{ext}}(\lambda) = \lambda U_{\text{ext}}$), U_{ww} – потенциальная энергия взаимодействия молекул, входящих в систему, $\beta = 1/k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – температура). Интегрирование осуществляется в полном конфигурационном пространстве Γ .

При квазиравновесном (или неограниченно медленном) появлении внешнего потенциала U_{ext} величина ΔG не зависит от траектории интегрирования. Однако в реальном численном эксперименте длина МД-траектории (или число микросостояний системы при использовании метода МК) ограничена, и результат интегрирования может существенно отличаться от квазиравновесной величины ΔG в случае, если траектория интегрирования выбрана неудачно. При расчете ΔG_{cav} также следует иметь в виду, что стеночный потенциал напрямую не может быть использован в численном моделировании вследствие его бесконечной величины и должен быть заменен конечным, а возникающая при этом ошибка сведена к минимуму (проблема перехода от “мягкой” к “жесткой” полости [2]).

Для сферической полости с $R = 6 \text{ \AA}$ нами проведено исследование зависимости рассчитываемой величины ΔG_{cav} от формы выращиваемого в ансамбле молекул воды потенциала полости и скорости его роста. В результате нами выбрана двухступенчатая схема, в рамках которой полный

потенциал полости U_{cav} в произвольной точке на траектории интегрирования представлен как:

$$U_{\text{cav}}(\lambda_1, \lambda_2, R) = U_1(\lambda_1, R) + U_2(\lambda_2, R),$$

$$U_1(\lambda_1, R) = \lambda_1^2 U_{01}(R_{\text{cav}} - R) \theta(R/R_{\text{cav}}),$$

$$U_2(\lambda_2, R) = \lambda_2^2 U_{02}(R/R_{\text{cav}}), \quad (2)$$

$$\theta(x) = 1, \quad \text{если } 0 \leq x \leq 1;$$

$$\theta(x) = 0, \quad \text{если } x \geq 1,$$

где R_{cav} – радиус полости, R – расстояние между центром полости и атомом кислорода молекулы воды.

Можно показать (см. Приложение), что в этом случае

$$\Delta G_{\text{cav}} = \int_0^1 \langle \partial U_1(\lambda_1) / \partial \lambda_1 \rangle_{\lambda_1, \lambda_2 = 0} d\lambda_1 + \int_0^1 \langle \partial U_2(\lambda_2) / \partial \lambda_2 \rangle_{\lambda_2, \lambda_1 = 1} d\lambda_2. \quad (3)$$

В первом слагаемом в (3) скобки означают усреднение по ансамблю при заданном λ_1 ($\lambda_2 = 0$ для всех λ_1), во втором – усреднение по ансамблю при заданном λ_2 ($\lambda_1 = 1$ для всех λ_2).

Графически потенциал вида (2) изображен на рис. 1. На первом этапе выращивается треугольный потенциал U_1 с вершиной, положение которой совпадает с центром сферической полости. Наклон от центра обеспечивает преимущество точек, удаленных от центра по сравнению с более близкими к нему. При этом крутизна наклона, определяемая параметром U_{01} , и скорость роста потенциала не должны быть слишком большими, чтобы избежать образования около полости областей с избыточной плотностью, для релаксации которых необходимо будет увеличивать число рассматриваемых при МК-моделировании микросостояний системы. После того как потенциал U_1 вставлен ($\lambda_1 = 1$), начинает вставляться прямоугольный потенциал U_2 , границы которого совпадают с точками, в которых $U_1 = 0$. Это необходимо для того, чтобы вывести из полости молекулы воды, еще остающиеся в близкой к ее границе области вследствие малости потенциала U_1 вблизи $R = R_{\text{cav}}$. После того как потенциал U_2 вставлен ($\lambda_2 = 1$), молекул воды внутри сферы радиусом R_{cav} не остается, а вероятность их попадания внутрь сферы должна быть мала настолько, чтобы не влиять на ΔG_{cav} . Выполнение этого условия проверилось путем исследования зависимости ΔG_{cav}

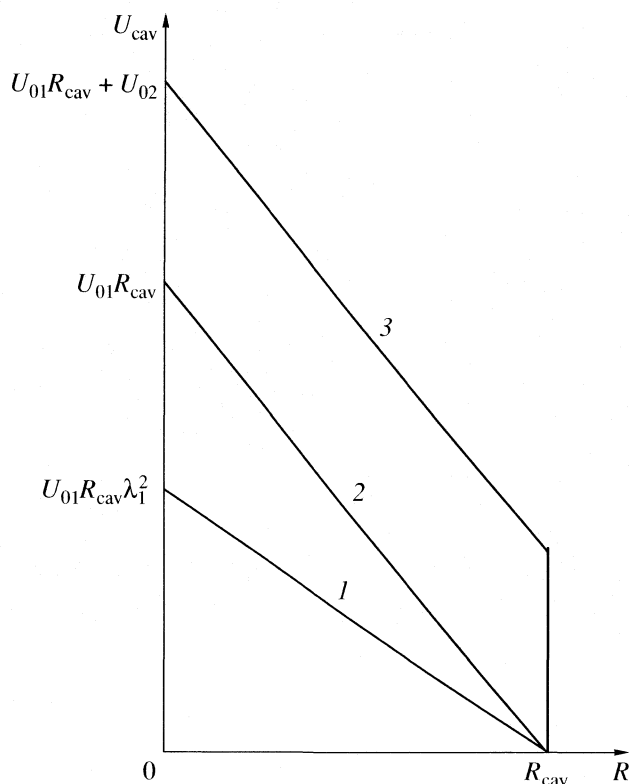


Рис. 1. Потенциал взаимодействия сферической полости U_{cav} радиуса R_{cav} с молекулой воды при различных значениях λ_1, λ_2 в зависимости от расстояния R между центром полости и атомом кислорода молекулы воды: 1 – $\lambda_1 < 1, \lambda_2 = 0$, 2 – $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 0$, 3 – $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 1$.

от U_{01} и U_{02} . Установлено, что начиная с $U_{01} = 20$ ккал/(моль \AA) и $U_{02} = 40$ ккал/моль дальнейшее увеличение U_{01} и U_{02} не влияет на ΔG_{cav} .

Нами выбрана квадратичная зависимость потенциалов U_1, U_2 от параметров λ_1, λ_2 (см. (2)), что позволяет обеспечить относительно плавный рост первых производных $\partial U_1(\lambda_1)/\partial \lambda_1$ и $\partial U_2(\lambda_2)/\partial \lambda_2$ с увеличением λ_1, λ_2 . С целью сокращения числа микросостояний при МК-моделировании шкала интегрирования выбрана неравномерной: ее шаг минимален в начале интегрирования, а затем дважды удваивается – при $\lambda_1 = 0.3$ и 0.6 . Возможность такого увеличения шага интегрирования связана с уменьшением величины $\langle \partial U_1(\lambda_1)/\partial \lambda_1 \rangle_{\lambda_1, \lambda_2 = 0}$ с ростом λ_1 . Тестовые расчеты ΔG_{cav} для полостей сферической формы показали, что погрешность, обусловленная введением переменной шкалы, не превышает 0.1–0.2 ккал/моль.

Построение потенциала полости для молекул

В соответствии с (2) потенциальная энергия взаимодействия ансамбля N молекул воды с поло-

стью, соответствующей растворяемой молекуле с N_{at} атомами, дается выражением:

$$U_1 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} U_{01} (R_{j\text{cav}} - R_{ij}) \theta \left(\frac{R_{ij}}{R_{j\text{cav}}} \right),$$

$$U_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} U_{02} \theta \left(\frac{R_{ij}}{R_{j\text{cav}}} \right),$$

где R_{ij} – расстояние между атомом кислорода i -ой молекулы воды и центром j -ого атома растворяемой молекулы, $R_{j\text{cav}}$ – радиус сферы с центром в точке, в которой расположен j -ый атом. Величина $R_{j\text{cav}}$ определяется как:

$$R_{j\text{cav}} = R_{\text{sol}} + R_j,$$

где R_{sol} – радиус молекулы растворителя, R_j – радиус j -ого атома. Величины R_{sol} и R_j не являются однозначно определенными и зависят от модели растворителя и способа описания взаимодействия между молекулой растворяемого вещества и растворителем. Мы взяли $R_{\text{sol}} = 1.4 \text{ \AA}$, что соответствует рекомендованной величине для расчета кавитационной составляющей ΔG_{solv} в квантово-химических программных комплексах GAMESS [5], GAUSSIAN [6]. Величины R_j нами определялись в соответствии с процедурой, описанной в [7] и используемой при вычислении электростатической части ΔG_{solv} в рамках обобщенного метода Борна [8]. Существенной частью этой процедуры является использование силового поля MMFF94 [9], в рамках которого каждому атому входящей в состав органической молекулы присваивается число от 0 до 99, называемое типом атома. Тип атома определяется порядковым номером элемента в таблице Менделеева, которому этот атом принадлежит, его локальным химическим окружением и возможностью принадлежности атома специальным функциональным группам и ароматической подсистеме. В нашей работе типизация проводилась программой FARS, входящей в состав Веб-ориентированной платформы Keenbase [10].

В рамках разработанной в [7] процедуры каждому типу атома I соответствует радиус R_I . Таким образом,

$$R_{j\text{cav}} = R_{\text{sol}} + R_{I(j)},$$

где $I(j)$ – тип j -ого атома. После вычисления $R_{j\text{cav}}$ для всех атомов молекулы растворителя потенциал полости полностью определен. Объем полости V и площадь ее поверхности S рассчитывались программой TAGSS, входящей в состав Веб-ориентированной платформы Keenbase [10].

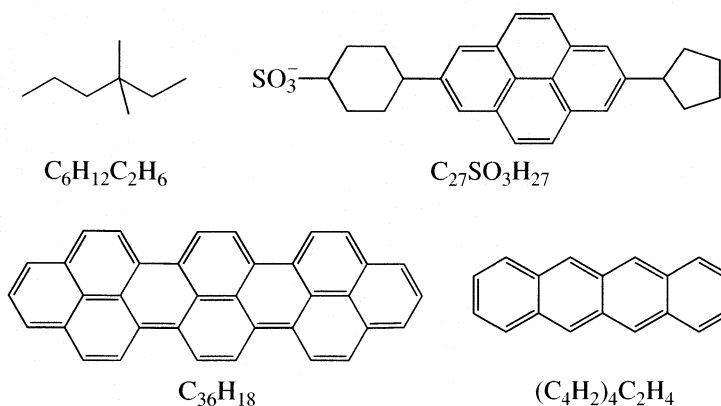
Площадь поверхности полости S , (\AA^2), ее объем V , (\AA^3), эффективные радиусы R_S , R_V (\AA), рассчитанные по (1), коэффициент несферичности χ_{nS} , энергия Гиббса кавитации ΔG_{cav} , погрешности энергии Гиббса кавитации $\delta(\Delta G_{\text{cav}})$ и аппроксимации $\Delta(\Delta G_{\text{cav}}^V) = \Delta G - \beta V$, $\Delta(\Delta G_{\text{cav}}^S) = \Delta G - \gamma S$ (ккал/моль)

| Молекула | S | R_S | V | R_V | χ_{nS} | $\Delta G_{\text{cav}} \pm \delta(\Delta G_{\text{cav}})$ | $\Delta(\Delta G_{\text{cav}}^S)$ | $\Delta(\Delta G_{\text{cav}}^V)$ |
|------------------------|-----|-------|------|-------|-------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| C_1H_4 | 144 | 3.39 | 155 | 3.33 | 0.016 | 6.3 ± 0.1 | -2.53 | 0.23 |
| C_2H_6 | 188 | 3.87 | 221 | 3.75 | 0.030 | 8.9 ± 0.1 | -2.57 | 0.32 |
| C_3H_8 | 217 | 4.16 | 272 | 4.02 | 0.033 | 10.6 ± 0.4 | -2.61 | 0.06 |
| C_4H_{10} | 249 | 4.45 | 328 | 4.28 | 0.039 | 13.8 ± 0.4 | -1.39 | 1.05 |
| C_5H_{12} | 283 | 4.75 | 384 | 4.51 | 0.050 | 15.2 ± 0.2 | -2.05 | 0.29 |
| C_6H_{14} | 314 | 5.00 | 438 | 4.71 | 0.058 | 16.8 ± 0.1 | -2.42 | -0.28 |
| C_7H_{16} | 344 | 5.23 | 490 | 4.89 | 0.065 | 19.9 ± 0.1 | -1.12 | 0.82 |
| C_8H_{18} | 375 | 5.46 | 541 | 5.06 | 0.075 | 20.8 ± 0.7 | -2.12 | -0.27 |
| C_9H_{20} | 405 | 5.68 | 598 | 5.23 | 0.079 | 24.3 ± 0.5 | -0.48 | 0.99 |
| $C_{10}H_{22}$ | 440 | 5.92 | 656 | 5.39 | 0.089 | 26.8 ± 0.3 | -0.10 | 1.25 |
| Циклопентан | 247 | 4.43 | 330 | 4.29 | 0.033 | 13.8 ± 0.6 | -1.32 | 0.92 |
| Циклогексан | 277 | 4.70 | 386 | 4.52 | 0.038 | 15.4 ± 1.0 | -1.57 | 0.33 |
| Циклопропан | 205 | 4.04 | 261 | 3.97 | 0.019 | 10.8 ± 0.8 | -1.76 | 0.61 |
| Циклобутан | 228 | 4.26 | 290 | 4.11 | 0.036 | 11.2 ± 0.3 | -2.70 | -0.06 |
| Тетраметилметан | 241 | 4.38 | 319 | 4.24 | 0.032 | 12.9 ± 0.6 | -1.87 | 0.44 |
| $C_6H_{12}C_2H_6$ | 335 | 5.16 | 495 | 4.91 | 0.050 | 19.8 ± 0.6 | -0.65 | 0.55 |
| Бензол | 259 | 4.54 | 350 | 4.37 | 0.037 | 13.8 ± 0.3 | -1.99 | 0.21 |
| Нафталин | 336 | 5.17 | 493 | 4.90 | 0.052 | 18.8 ± 0.5 | -1.72 | -0.37 |
| Антрацен | 414 | 5.74 | 635 | 5.33 | 0.071 | 24.9 ± 0.8 | -0.38 | 0.20 |
| Фенантрацен | 366 | 5.40 | 556 | 5.10 | 0.054 | 22.8 ± 1.2 | 0.41 | 1.13 |
| Пирен | 422 | 5.80 | 667 | 5.42 | 0.065 | 26.7 ± 0.4 | 0.93 | 0.75 |
| $(C_4H_2)_4C_2H_4$ | 481 | 6.19 | 764 | 5.67 | 0.083 | 31.4 ± 1.2 | 2.02 | 1.68 |
| $(C_4H_2)_5C_2H_4$ | 558 | 6.67 | 908 | 6.01 | 0.099 | 36.8 ± 1.6 | 2.72 | 1.48 |
| $(C_4H_2)_6C_2H_4$ | 635 | 7.11 | 1053 | 6.31 | 0.112 | 40.2 ± 0.1 | 1.37 | -0.81 |
| $(C_4H_2)_7C_2H_4$ | 711 | 7.52 | 1200 | 6.59 | 0.124 | 48.0 ± 2 | 4.58 | 1.32 |
| Цитозин | 277 | 4.70 | 396 | 4.56 | 0.030 | 15.2 ± 0.7 | -1.74 | -0.23 |
| Индол | 316 | 5.02 | 452 | 4.76 | 0.051 | 18.1 ± 1.0 | -1.16 | 0.55 |
| Ион SO_4^{2-} | 248 | 4.44 | 335 | 4.31 | 0.030 | 14.0 ± 0.4 | -1.13 | 0.98 |
| Ацетонитрил | 206 | 4.05 | 257 | 3.94 | 0.026 | 10.4 ± 0.1 | -2.23 | 0.36 |
| Формаимид | 183 | 3.82 | 224 | 3.77 | 0.013 | 9.4 ± 0.1 | -1.79 | 0.67 |
| Ион муравьиной кислоты | 197 | 3.96 | 250 | 3.91 | 0.013 | 10.4 ± 0.3 | -1.68 | 0.62 |
| Формальдегид | 165 | 3.62 | 198 | 3.62 | 0.002 | 8.2 ± 0.1 | -1.88 | 0.50 |
| $C_{36}H_{18}$ | 714 | 7.54 | 1255 | 6.69 | 0.112 | 48.3 ± 2 | 4.64 | -0.57 |
| $C_{27}SO_3H_{27}$ | 753 | 7.74 | 1294 | 6.76 | 0.127 | 48.0 ± 3 | 2.01 | -2.34 |
| Сферы | | | | | | | | |
| $R = 3 \text{\AA}$ | 113 | 3 | 113 | 3 | 0 | 4.6 ± 0.1 | -2.34 | 0.17 |
| $R = 3.5 \text{\AA}$ | 153 | 3.5 | 180 | 3.5 | | 7.2 ± 0.1 | -2.19 | 0.23 |
| $R = 4 \text{\AA}$ | 200 | 4 | 268 | 4 | | 10.4 ± 0.2 | -1.91 | -0.06 |
| $R = 4.5 \text{\AA}$ | 254 | 4.5 | 382 | 4.5 | | 15.1 ± 0.4 | -0.46 | 0.23 |
| $R = 5 \text{\AA}$ | 314 | 5 | 523 | 5 | | 19.5 ± 1.0 | 0.27 | -0.91 |
| $R = 5.5 \text{\AA}$ | 380 | 5.5 | 697 | 5.5 | | 25.6 ± 0.8 | 2.34 | -1.55 |
| $R = 6 \text{\AA}$ | 452 | 6 | 904 | 6 | | 31.5 ± 0.7 | 3.89 | -3.68 |

Выбор молекул для расчета ΔG_{cav} .
Коэффициент несферичности

При отборе молекул для моделирования мы руководствовались тем, что должно быть обеспечено разнообразие форм и размеров полостей, для которых проводится исследование. Кроме то-

го, мы подбирали такие молекулы, которые либо сами по себе являются достаточно распространенными, либо являются блоками, из которых состоят более сложные структуры. Полный список молекул, отобранных для моделирования, содержит 34 наименования (см. таблицу). Ниже представлена структура молекул:



Линейные структуры моделировались предельными углеводородами C_nH_{2n+2} с $n = 1-10$, плоские – с помощью структур, состоящих из соединенных различными способами ароматических шестиатомных углеводородных циклов, а также ароматических молекул с гетероатомами. Функциональные группы малого размера также были включены в набор для моделирования. Молекула $C_{27}SO_3H_{27}$ характеризуется максимальным размером из всех отобранных для моделирования структур и имеет в своем составе различные по геометрии функциональные группы. Молекулы $C_{36}H_{18}$ и $(C_4H_2)_nC_2H_4$ с $n = 4-7$ (выше показана структура с $n = 4$) состоят из различного числа соединенных по связи шестиатомных ароматических циклов и моделируют плоские структуры с

одинаковой толщиной, но различной длиной и шириной.

Характерные радиусы R_S, R_V для многих молекул из таблицы лежат в промежуточной области $R_S, R_V > 5 \text{ \AA}$, для которой на сферах наблюдается переход от зависимости $\Delta G_{cav} \propto V$ к зависимости $\Delta G_{cav} \propto S$. Ниже будет показано, что в случае несферических полостей зависимость $\Delta G_{cav} \propto V$ может быть продлена до значений R_S, R_V , существенно превышающих 5 \AA .

Для того чтобы количественно охарактеризовать степень отклонения формы молекулы от сферической, нами введен коэффициент несферичности χ_{nS} :

$$\chi_{nS} = 1 - R_V/R_S, \quad (4)$$

где R_S, R_V определяются в соответствии с (1).

Для сферы $R_S = R_V$ и $\chi_{nS} = 0$. Поскольку сфера является телом с минимальной площадью при заданном объеме, то для всех форм, за исключением сферической, $R_S > R_V$ и $0 < \chi_{nS} < 1$.

В качестве примера рассмотрим применение критерия χ_{nS} к цилиндру радиуса r и высотой h . Тогда, в соответствии с (1) и (4), получим:

$$\frac{R_V}{R_S} = \left(\frac{9x^2}{2(1+x)^3} \right)^{1/6}, \quad x = \frac{h}{r}. \quad (5)$$

Функция (5) достигает максимума при $x = 2$, тогда $R_V/R_S = 0.935$ и $\chi_{nS} = 0.065$. При любых других соотношениях между r и h коэффициент χ_{nS} будет > 0.065 (т.е. форма цилиндра максимально приближена к сферической при высоте, равной диаметру основания).

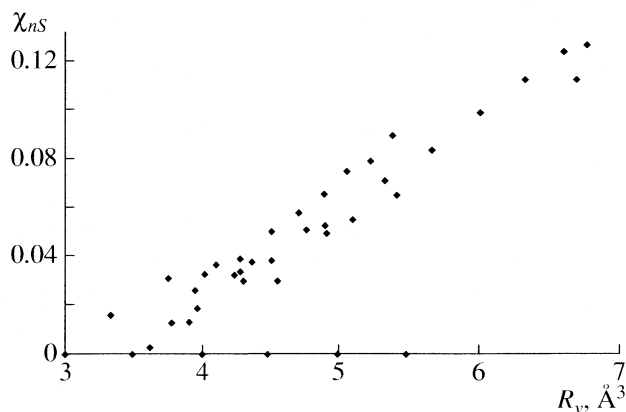


Рис. 2. Зависимость коэффициента несферичности χ_{nS} от эффективного радиуса молекулы R_V , рассчитанного по (1) для молекул из таблицы.

Величины χ_{nS} меняются в диапазоне от 0 (для сфер) до 0.127 для полости, соответствующей молекуле $C_{27}SO_3H_{27}$, причем с увеличением размера молекулы χ_{nS} также увеличивается (таблица).

Величина χ_{nS} может быть больше для молекул с большим объемом (см. рис. 2). Это связано с тем, что радиус сфер, из которых состоит полость, существенно превышает длину связи между атомами. Типичное значение радиуса сферы для тяжелого атома $R_{j\text{cav}} = 3 \text{ \AA}$, для атома водорода – 2.4 \AA . Поскольку длина связи между атомом водорода и тяжелым составляет $\sim 0.9\text{--}1.1 \text{ \AA}$, а между тяжелыми – $1.3\text{--}1.5 \text{ \AA}$, сферы с центрами на соседних атомах в значительной мере перекрываются, что обуславливает слабое отличие формы полости молекулы от сферической. По мере того, как размер молекулы растет, степень перекрытия сфер может уменьшаться за счет атомов, далеко отстоящих друг от друга, что влечет за собой увеличение χ_{nS} (рис. 2). Таким образом, для малых молекул мы не можем получить форму с большим χ_{nS} ; в то время как для больших молекул доступная область χ_{nS} расширяется и возможно большее отличие формы от сферической.

Процедура моделирования ансамбля молекул воды методом Монте-Карло

Средние величины $\langle \partial U_1(\lambda_1) / \partial \lambda_1 \rangle_{\lambda_1, \lambda_2 = 0}$, $\langle \partial U_2(\lambda_2) / \partial \lambda_2 \rangle_{\lambda_2, \lambda_1 = 1}$, входящие в подынтегральное выражение (3), вычислялись методом МК-моделирования. Для проведения моделирования мы использовали программу CAVE (CAVity free Energy), разработанную в лаборатории вычислительных систем и прикладных технологий программирования НИВЦ МГУ. Моделирование проводилось в NpT -ансамбле с периодическими граничными условиями при температуре 25°C и давлении 1 атм. Различные микросостояния ансамбля генерировались посредством случайного вращения молекулы воды как целого вокруг трех эйлеровых углов и ее смещения по трем осям декартовой системы координат. Максимальные значения для смещения и вращения были выбраны 0.1 \AA и 10° . Каждые N попыток (N – число молекул воды в ансамбле, $N \sim 1000$) длины L_x, L_y, L_z ящика изменялись случайным образом на величины $\pm(L_x, L_y, L_z)$ так, чтобы максимальные относительные изменения длин не превышали 0.003, что соответствовало максимальному изменению объема $\sim 20 \text{ \AA}^3$ для используемых нами ящиков. Выбранные нами максимальные значения для вращений, смещений и изменения объема обеспечивало принятие 35% генерируемых микросостояний, что соответствует эффективному поиску в фазовом пространстве системы [11, с. 122].

В соответствии со схемой Метрополиса [11–13] для двух микросостояний NpT -ансамбля рассчитывается величина ΔW

$$\Delta W = (E_n - E_0) + p(V_n - V_0) + NRT \ln(V_n/V_0) - RT \ln(\sin \vartheta_n / \sin \vartheta_0), \quad (6)$$

где $V_{0,n}$ – объем ящика для старого и нового микросостояния, $E_{0,n}$, $\vartheta_{0,n}$ – потенциальная энергия и полярный угол Эйлера для микросостояний 0, n . Последнее слагаемое в (6) появляется вследствие зависимости выражения для элементарного объема фазового пространства от полярного угла Эйлера [11 с. 132]. Если $\Delta W \leq 0$ или $\exp(-\Delta W) > r$, (r – случайное число, $0 \leq r \leq 1$), новая конфигурация принимается или отвергается.

Для описания взаимодействий между молекулами воды мы выбрали жесткую четырехточечную неполяризуемую модель TIP4P [14] со следующими геометрическими параметрами $R_{\text{OH}} = 0.9572 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{HOH}) = 104.52^\circ$, расстояние от атома кислорода до силового центра m , лежащего на биссектрисе угла HOH, $R_{\text{Om}} = 0.15 \text{ \AA}$. Потенциальная энергия вычислялась в ккал/моль в соответствии с выражением:

$$U = \sum \frac{332q_i q_j}{r_{ij}} + \sum \frac{A}{r_{\text{O}i\text{O}j}^{12}} - \sum \frac{B}{r_{\text{O}i\text{O}j}^6}. \quad (7)$$

В модели TIP4P заряды в единицах элементарного на атоме водорода $q_H = 0.52$, на силовом центре $m - q_m = -1.04$ (на атоме кислорода заряда нет). Суммирование в первом слагаемом в (7) идет по атомам водорода и центрам m , относящимся к различным молекулам, r_{ij} – расстояние между ними (здесь и далее – в Ангстремах). Во втором и третьем слагаемом в (7) суммирование идет по атомам кислорода, относящимся к различным молекулам, $r_{\text{O}i\text{O}j}$ – расстояние между ними, $A = 600000$ (ккал/моль) \AA^{12} , $B = 610$ (ккал/моль) \AA^6 .

Для всех взаимодействий между молекулами воды выбран радиус обрезания $R_{\text{cut}} = 8.5 \text{ \AA}$, что обусловлено двумя соображениями. Во-первых, силовые и геометрические параметры используемой нами модели воды TIP4P определены именно при таком обрезании [14]. Во-вторых, потенциал взаимодействия полости с ансамблем молекул воды является короткодействующим и не имеет электростатической составляющей, поэтому обрезание должно повлиять на ΔG_{cav} весьма слабо. Для проверки последнего утверждения нами проведен расчет ΔG_{cav} для сферической полости радиусом $R = 4 \text{ \AA}$ с радиусами обрезания $R_{\text{cut}} = 6\text{--}12 \text{ \AA}$ с шагом $\Delta R = 1 \text{ \AA}$. Нами не обнаружено зависимости $\Delta G_{\text{cav}}(R_{\text{cut}})$, выходящей за пределы статистической погрешности $\delta(\Delta G_{\text{cav}})$, которая рассчитывалась как разность между величинами ΔG_{cav} , полученными в результате интегрирования в прямом и обратном направлениях.

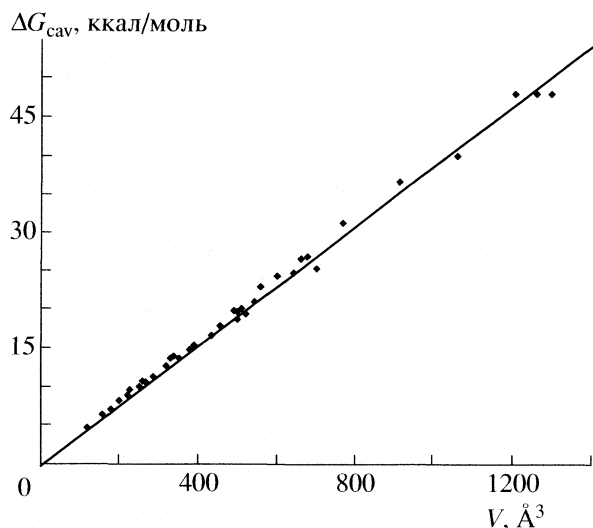


Рис. 3. Величины ΔG_{cav} , рассчитанные методом ТИ, как функция от объема полости V (сферы с радиусами 5.5 и 6 Å исключены). Прямая линия соответствует линейной аппроксимации $\Delta G_{\text{cav}}^V = \beta V$ при $\beta = 0.0389$ (ккал/моль) Å^{-3} .

Для тестирования программы CAVE нами рассчитаны при температуре 25°C и давлении 1 атм.: потенциальная энергия, приходящаяся на одну молекулу воды, $E = -10.02$ ккал/моль, плотность $\rho = 0.996$ г/см³, положения первого, второго и третьего пиков радиальной функции распределения – 2.75, 4.45, 6.7 Å соответственно. Все найденные величины совпадают в пределах погрешностей с приведенными в [14].

Все расчеты проведены на вычислительном комплексе НИВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова [15].

Результаты расчета ΔG_{cav} . Их аппроксимация через объем и площадь поверхности полостей

Рассчитанные методом ТИ величины ΔG_{cav} приведены в таблице. Величины ΔG_{cav} для цепочек $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ совпадают в пределах погрешностей с известными из литературы [16, $n = 1-6$]. Для сфер ΔG_{cav} также совпадают с приведенными в [2] в пределах погрешностей, возникающих при использовании различных процедур перехода от мягких к жестким сферам. Статистическая погрешность расчета $\delta(\Delta G_{\text{cav}})$ для небольших молекул редко превышает 1 ккал/моль, однако растет с увеличением размера полости. Средняя величина статистической погрешности составила

$$\begin{aligned} \langle \delta(\Delta G_{\text{cav}}) \rangle &= \\ &= \left(\sum_{i=1}^N (\delta(\Delta G_{\text{cav}})_i)^2 / N \right)^{1/2} = 0.88 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Для проверки зависимости $\Delta G_{\text{cav}} \propto V$ (V – объем полости) нами были рассчитаны величины $\Delta G_{\text{cav}}^V = \beta V$, где β эмпирический параметр, определенный таким образом, чтобы минимизировать величину среднеквадратичного отклонения $rmsd(V)$:

$$rmsd(V) = \left(\sum_{i=1}^N (\Delta G_{\text{cav}i} - \beta V_i)^2 / N \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где N – число молекул, $\Delta G_{\text{cav}i}$ – энергия Гиббса кавитации для полости i -ой молекулы из таблицы, V_i – ее объем. Минимальное значение $rmsd(V) = 0.82$ ккал/моль достигается при $\beta = 0.0389$ (ккал/моль) Å^{-3} .

Погрешности аппроксимации $\Delta(\Delta G_{\text{cav}}^V) = \Delta G - \beta V$ для каждой молекулы приведены в таблице.

Максимальные величины $\Delta(\Delta G_{\text{cav}}^V)$ получены для сфер радиуса $R = 5.5$ и 6 Å, что объясняется нарушением зависимости $\Delta G_{\text{cav}} \propto V$ при $R > 5$ Å в случае сфер, и для молекулы $\text{C}_{27}\text{SO}_3\text{H}_{27}$. В последнем случае большая величина $\Delta(\Delta G_{\text{cav}}^V)$ может быть обусловлена значительной статистической погрешностью $\delta(\Delta G_{\text{cav}}) = 3$ ккал/моль.

Для удобства анализа результат аппроксимации представлен графически (см. рис. 3). Видно, что наилучшая аппроксимация достигается для относительно небольших молекул с объемом полости $V < 700$ Å³, а с увеличением размера молекул погрешность аппроксимации возрастает. Однако качественного отклонения от линейной зависимости $\Delta G_{\text{cav}} \propto V$ во всем диапазоне размеров для исследованных молекул не наблюдается. Даже для полостей с максимальными размерами погрешность аппроксимации не превышает соответствующих им величин $\delta(\Delta G_{\text{cav}})$. Отметим, что $rmsd(V) < \langle \delta(\Delta G_{\text{cav}}) \rangle$, что означает выполнение зависимости $\Delta G_{\text{cav}} \propto V$ в пределах погрешностей во всем диапазоне размеров.

Величины ΔG_{cav} также аппроксимированы линейной функцией от площади поверхности полости $\Delta G_{\text{cav}}^S = \gamma S$. Такая зависимость часто используется для расчета неполярной части энергии Гиббса сольватации [16]. Среднеквадратичное отклонение рассчитывалось по формуле, аналогичной (8), его минимальное значение равно $rmsd(S) = 2.0$ ккал/моль при $\gamma = 0.0389$ (ккал/моль) Å^{-2} . Графически результат аппроксимации представлен на рис. 4. Для малых молекул с $S < 500$ Å² линейная аппроксимация систематически переоценивает величину ΔG_{cav} , в то время как для полостей с большей площадью поверхности систематически недооценивает. Таким образом, для полостей с эффективными радиусами $R_S, R_V < 5$ Å аппроксимация линейной функцией от объема полости обеспечивает мень-

шую погрешность по сравнению с аналогичной аппроксимацией от площади поверхности полости.

То, что зависимость $\Delta G_{\text{cav}} \propto V$ выполняется для несферических полостей больших характерных размеров по сравнению со сферами, может быть объяснено в рамках двухпиковой биномиальной модели эффекта кавитации [17]. Согласно этой модели объем полости разбивается на ячейки, которые могут содержать не более одной молекулы воды. Объем ячейки составляет $\sim 30 \text{ \AA}^3$, что соответствует характерному радиусу $\sim 2.2 \text{ \AA}$; при этом точное количество ячеек в полости определяется в результате специального расчета вместе с ΔG_{cav} . Величина ΔG_{cav} выражается через вероятность флуктуации, которая приводит к спонтанному образованию полости заданного размера и формы, а эта вероятность определяется комбинаторным подсчетом возможных размещений частиц растворителя по ячейкам. Ячейки классифицируются как поверхностные, т.е. непосредственно соприкасающиеся с поверхностью полости, и объемные, т.е. находящиеся внутри слоя поверхностных ячеек. Важным параметром модели является отношение количества поверхностных ячеек к полному количеству ячеек, обозначаемое далее ϑ . Показано, что если $\vartheta \ll 1$, то ΔG_{cav} может вычисляться в рамках макроскопической континуальной теории и пропорциональна площади поверхности. В противоположном случае (когда $\vartheta \sim 1$) большая часть ячеек является поверхностной, требуется описание эффекта кавитации на уровне микроскопических флуктуаций плотности и ΔG_{cav} становится пропорциональной объему полости. Существует переходная область, плавно соединяющая эти два предельных случая.

Для сферических полостей предел $\vartheta \ll 1$ достигается увеличением размера полости, причем переходная область распространяется вокруг радиуса $R = 10 \text{ \AA}$ [18]. Для исследованных в нашей работе несферических объектов ситуация может быть совсем иной. Например, плоские структуры конденсированных ароматических систем имеют эффективную толщину $6\text{--}7 \text{ \AA}$. Это соответствует примерно двойному слою ячеек, которые, таким образом, все оказываются поверхностными. В данном случае условие $\vartheta \ll 1$ не может осуществиться ни при какой протяженности системы. Аналогична ситуация для линейных и разветвленных углеводородных цепочек. Можно ожидать, что ΔG_{cav} для таких систем, независимо от их протяженности, будет изменяться пропорционально объему (а не площади поверхности) полости.

Таким образом, рассчитанные величины ΔG_{cav} были аппроксимированы линейными зависимостями вида $\Delta G_{\text{cav}}^V = \beta V$ и $\Delta G_{\text{cav}}^S = \gamma S$, где V – объем полости, S – ее площадь. Среднеквадратичная погрешность аппроксимации по объему составляет $\text{rmsd}(V) = 0.82$ ккал/моль и не превышает сред-

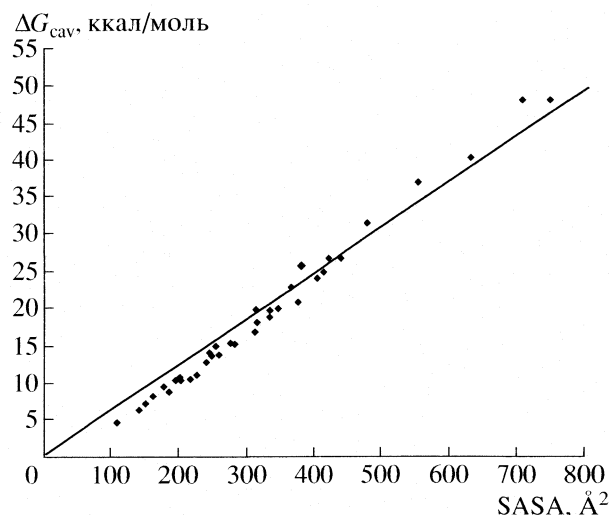


Рис. 4. Величины ΔG_{cav} , рассчитанные методом ТИ, как функция от площади поверхности S . Прямая линия соответствует линейной аппроксимации $\Delta G_{\text{cav}}^S = \gamma S$ при $\gamma = 0.0389$ (ккал/моль) \AA^{-2} .

нюю величину статистической погрешности расчета ΔG_{cav} методом термодинамического интегрирования, рассчитанную как разность результата интегрирования в прямом и обратном направлении. В то же время при аппроксимации по площади $\text{rmsd}(S) = 2.0$ ккал/моль, что более чем в два раза превышает аналогичную величину для аппроксимации по объему. Кроме того, имеет место систематическое отклонение зависимости $\Delta G_{\text{cav}}(S)$ от линейной.

В настоящей работе выявлено, что пропорциональность энергии Гиббса образования полости в воде объему полости, установленная ранее для сфер с радиусами до 5 \AA [2], сохраняется и в случае полостей несферической формы. Более того, такая пропорциональность наблюдается и для полостей с характерным радиусом $>5 \text{ \AA}$, что может быть объяснено в рамках развитой ранее авторами двухпиковой модели образования полости в воде [17].

Установленная для полостей произвольной формы зависимость $\Delta G_{\text{cav}} = \alpha V$ может быть использована для проведения расчета неполярной части энергии Гиббса сольватации в неявных моделях воды. Отметим, что эта зависимость установлена для органических молекул малого и среднего размера, в то время как для макромолекул (к которым относятся, например, белки) возможность ее применения требует отдельного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06–03–33171).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Запишем энергию Гиббса системы в зависимости от параметров λ_1, λ_2 следующим образом:

$$G(\lambda_1, \lambda_2) = - (1/\beta) \ln \int_{\Gamma} \exp(-\beta[U_{\text{ww}} + U_1(\lambda_1) + U_2(\lambda_2)]) d\lambda_1 d\lambda_2$$

где $U_1(\lambda_1), U_2(\lambda_2)$ – составляющие потенциала полости, зависимость которых от параметров λ_1, λ_2 удовлетворяет условиям:

$$U_1(\lambda_1 = 1, R) = U_1(R), \quad U_1(\lambda_1 = 0, R) = 0;$$

$$U_2(\lambda_2 = 1, R) = U_2(R), \quad U_2(\lambda_2 = 0, R) = 0.$$

Тогда энергия Гиббса образования полости равна

$$\Delta G_{\text{cav}} = G(1, 1) - G(0, 0). \quad (\text{A1})$$

Перепишем правую часть (A1) как

$$G(1, 1) - G(0, 0) = \Delta G_1 + \Delta G_2,$$

где

$$\Delta G_1 = G(1, 0) - G(0, 0),$$

$$\Delta G_2 = G(1, 1) - G(1, 0).$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= G(1, 0) - G(0, 0) = \int_0^1 \frac{\partial G(1, 0)}{\partial \lambda_1} d\lambda_1 = \\ &= \int_0^1 \left(\int_{\Gamma} \frac{\partial U_1(\lambda_1)}{\partial \lambda_1} \exp(-\beta[U_{\text{ww}} + U_1(\lambda_1)]) / \int_{\Gamma} \exp(-\beta[U_{\text{ww}} + U_1(\lambda_1)]) \right) d\lambda_1 = \\ &= \int_0^1 \langle \partial U_1(\lambda_1) / \partial \lambda_1 \rangle_{\lambda_1, \lambda_2 = 0} d\lambda_1, \\ \Delta G_2 &= G(1, 1) - G(1, 0) = \int_0^1 \frac{\partial G(1, \lambda_2)}{\partial \lambda_2} d\lambda_2 = \\ &= \int_0^1 \left(\int_{\Gamma} \frac{\partial U_2(\lambda_2)}{\partial \lambda_2} \exp(-\beta[U_{\text{ww}} + U_1(1) + U_2(\lambda_2)]) / \int_{\Gamma} \exp(-\beta[U_{\text{ww}} + U_1(1) + U_2(\lambda_2)]) \right) d\lambda_2 = \\ &= \int_0^1 \langle \partial U_2(\lambda_2) / \partial \lambda_2 \rangle_{\lambda_2, \lambda_1 = 1} d\lambda_2. \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

Выражения в правой части уравнений (A2) совпадают с теми, которые требовалось доказать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomasi J., Persico M. // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 2027.
2. Floris F.M., Selmi M., Tani A., Tomasi J. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 6353.
3. Huang D.M., Geissler P.L., Chandler D. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 6704.
4. Kirkwood J.G. // Theory of liquids / Ed. by B.J. Alder. N.Y.: Gordon and Breach, 1968.
5. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
6. <http://www.gaussian.com/>
7. Bordner A.J., Cavasotto C.N., Abagyan R.A. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 11009.
8. McCarrick M.A., Kollman P.A. // J. Comput. Aided Mol. Des. 1999. V. 13. P. 109.
9. Halgren T.A. // J. of Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 490.
10. www.keenbase.ru
11. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1989.
12. Metropolis N., Ulam S. // J. Am. Stat. Ass. 1949. V. 44. P. 335.
13. Wood W.W. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 415.
14. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
15. <http://parallel.ru/cluster/>
16. Gallicchio E., Kubo M.M., Levy R. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6271.
17. Basilevsky M.V., Grigoriev F.V., Leontyev I.V., Sultimov V.B. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 6939.
18. Wolde P.R., Sun S.X., Chandler D. // Phys. Rev. E. 2001. V. 65. P. 011201.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.631, 538.953

КОРРЕЛЯЦИЯ ЭНТРОПИИ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ДЛЯ *трис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 2008 г. М. А. Беспятов, В. Н. Наумов, П. А. Стабников

Российская академия наук, Сибирское отделение,

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: bespytov@che.nsk.su

Поступила в редакцию 25.12.2006 г.

Адиабатическим методом измерена теплоемкость *трис*-ацетилацетоната алюминия $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ в интервале 8–321 К. На основе полученных данных рассчитаны термодинамические функции: энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса. Обнаружена корреляция между энтропией при 298.15 К и объемом элементарной ячейки для β -дикетонатов металлов группы ацетилацетонатов.

β -дикетонаты металлов, благодаря высокому давлению пара при умеренных температурах [1, 2], используются в качестве прекурсоров в процессах осаждения металлических и окисных покрытий из парогазовой фазы [3, 4]. В настоящее время многие свойства этих соединений еще недостаточно изучены, в том числе и термодинамические. Известен ряд работ, посвященных изучению энтальпии образования [5, 6], давления паров [1, 2, 7] и низкотемпературной теплоемкости [8–15] β -дикетонатов металлов.

Накопление экспериментальных данных о термодинамических свойствах значительно отстает от потребностей практики. В особенности это касается низкотемпературных термодинамических свойств, которые необходимы для изучения природы летучести, вычисления условий равновесия системы кристалл–газ и при изучении других свойств этих соединений. Возможности расчета термодинамических характеристик сложных объектов в рамках теоретического моделирования [16–19] в настоящее время ограничены из-за отсутствия данных о целом ряде силовых констант и отсутствия надежных данных о параметрах потенциалов межатомного взаимодействия. Поэтому наряду с экспериментальным определением термодинамических свойств конкретных веществ необходим поиск эмпирических и полуэмпирических закономерностей, дающих возможность оценивать и приближенно вычислять эти свойства.

В работе представлены результаты экспериментального исследования теплоемкости *трис*-ацетилацетоната алюминия в интервале температур от 8 до 321 К и анализ известных данных по другим β -дикетонатам [10, 11, 14, 15] с целью выявления взаимосвязи термодинамических и структурных характеристик этих объектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец *трис*-(2,4-пентадион) ацетилацетоната (АА) алюминия $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ синтезирован согласно методике [20] в водно-спиртовой среде при смешении стехиометрических количеств $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и лиганда НАА, нейтрализованного NaOH . Образующийся осадок $\text{Al}(\text{AA})_3$ отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали, затем перекристаллизовывали в системе ацетон–вода. Окончательную очистку вещества проводили сублимацией в вакуумной градиентной печи при давлении 10^{-2} мм рт. ст. с выделением зоны осаждения 160–180°C.

Визуально образец $\text{Al}(\text{AA})_3$ при комнатной температуре представляет собой кристаллический порошок белого цвета со средним размером кристаллитов 0.3–0.5 мм. Температура плавления полученного образца, определенная на столике Бюэтиуса, равна 198°C (481 К), что согласуется с данными [20]. Согласно результатам рентгенофазового анализа, соединение однофазно, и структура полученных кристаллов соответствует установленной в [21] структуре $\text{Al}(\text{AA})_3$ с параметрами $a = 13.972 \pm 0.009 \text{ \AA}$, $b = 7.527 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 16.307 \pm 0.011 \text{ \AA}$, $\beta = 98.88 \pm 0.02$ град, симметрия $P2_1/C$. Рентгенографическая плотность $\text{Al}(\text{AA})_3$ равна $1.271 \pm 0.001 \text{ г/см}^3$, а пикнометрическая – $1.270 \pm 0.003 \text{ г/см}^3$. Видно, что плотность в пределах точности ее определения совпадает.

Химический анализ очищенного соединения показал, что состав на С и Н соответствует расчетному в пределе точности анализа (С, Н – 0.2%). Проведен количественный спектральный анализ образца методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Результаты анализа показали следующее содержание примесей, мас. %: Fe < 0.002; Cr < 0.001; Ag, Be < 0.0001; Cu, Mn < 0.0002; Ga, In < 0.0005; Cd, Co, Bi, Mg, Ni, Pb, Pd, Sn, V, Ti <

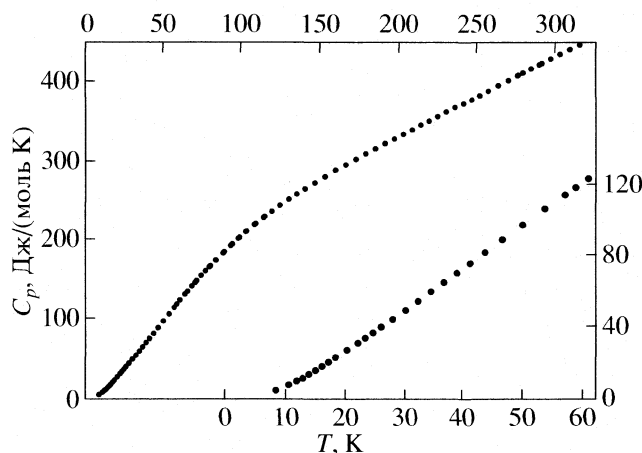


Рис. 1. Экспериментальная теплоемкость $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ в интервале 8–321 К.

< 0.001 ; Au, Ba, Ge, Ca, Pt, Mo, Te, Si, Zn < 0.01 ; As, Ta, W < 0.1 . Относительное отклонение найденных концентраций составляет 0.20.

Анализ ИК-спектров и дериватограммы показывает соответствие полученного соединения классу *трис*-ацетилацетонатов металлов.

Теплоемкость $C_p(T)$ образца $\text{Al}(\text{AA})_3$ измерена адиабатическим методом на установке, описанной в [11], с использованием разборного калориметра, конструкция которого приведена в [22] (в калориметр было загружено 6.554 г вещества). Масса моля, использовавшаяся для представления теплоемкости и термодинамических функций, вычислена из формулы $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ и равна 324.310 г. Теплоемкость измерена в 89 точках интервала 8 К – 321 К. Анализ функциональной зависимости теплоемкости не обнаружил каких-либо особенностей в ее поведении (рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе сглаженной зависимости $C_p(T)$ в интервале 5–320 К вычислены термодинамические функции – энтропия $S^\circ(T)$, разность энтальпий $H^\circ(T) - H^\circ(0 \text{ К})$ и приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T)$ (табл. 1). Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от кривой сглаженной зависимости $C_p(T)$ равно: 0.67% (8–23 К), 0.08% (23–130 К), 0.05% (130–320 К). Поскольку ниже 8 К экспериментальные данные отсутствуют, при расчетах предполагалось, что в этой области теплоемкость образца не содержит аномальных вкладов и подчиняется предельному закону Дебая ($C_p \sim T^3$).

Для термодинамических функций при 298.15 К получены следующие значения:

$$C_p^\circ = 424.61 \pm 0.21 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$S^\circ = 501.53 \pm 0.45 \text{ Дж/(моль К)},$$

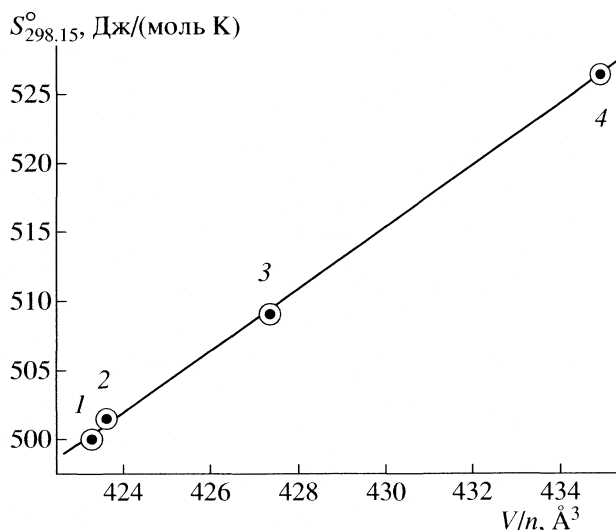


Рис. 2. Зависимость энтропии *трис*-ацетилацетонатов металлов (1 – $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 2 – $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 3 – $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 4 – $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) от объема элементарной ячейки, пересчитанного на одну молекулу.

$$H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0 \text{ К}) = 74409 \pm 33 \text{ Дж/моль},$$

$$\Phi^\circ = 251.96 \pm 0.34 \text{ Дж/(моль К)}.$$

где $\Phi^\circ(T) = S^\circ(T) - [H^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$, и указанная неопределенность обусловлена разбросом экспериментальных точек и учетом экстраполяции теплоемкости к нулю.

Дебаевская температура $\Theta_D(T)$ на интервале 8–321 К возрастает от 224 К до 1466 К. Такая зависимость Θ_D от температуры указывает на большую протяженность колебательного спектра кристалла $\text{Al}(\text{AA})_3$ по шкале частот. При температуре 320 К теплоемкость соединения $\text{Al}(\text{AA})_3$ достигает лишь ~42% от предельного значения закона Дюлонга и Пти, указывая на тенденцию дальнейшего роста. Это свидетельствует о высокой граничной частоте фонового спектра и значительной плотности мод в высокочастотной области, которая обуславливается внутримолекулярными колебаниями [18, 19].

При рассмотрении термодинамических функций группы *трис*-ацетилацетонатов металлов: $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ и их структурных характеристик (табл. 2) была обнаружена корреляция между энтропией и объемом элементарной ячейки. Мы заметили, что для данной группы соединений энтропия при температуре 298.15 К (S°) и объем элементарной ячейки, пересчитанный на одну молекулу, связаны линейной зависимостью (рис. 2). Эта взаимосвязь может быть описана уравнением

$$S^\circ = RA(V/(nV^*) - 1), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $A = 53.646$ – безразмерный коэффициент, V – объем

элементарной ячейки (\AA^3), n – число молекул в элементарной ячейке, $V^* = 199.503 \text{\AA}^3$ – размерный коэффициент, численно равный объему, при котором энтропия равна нулю в уравнении (1). Для всех рассматриваемых соединений относительное отклонение экспериментальных значений S° от уравнения (1) не превышает 0.2%, что сопоставимо с экспериментальной погрешностью.

Учитывая, что рассматриваемые объекты являются молекулярными кристаллами, их колебательный спектр может быть разделен на межмолекулярные (ММ) и внутримолекулярные (ВМ) составляющие. В [18, 19] на основе моделирования в рамках динамики решетки вычислены спектры ММ- и ВМ-колебаний для ацетилацетонатов металлов. Эти результаты показывают, что при комнатной температуре возбуждены все моды ММ-колебаний и лишь часть мод ВМ-колебаний. В спектре ВМ-колебаний самыми мягкими модами являются колебания лигандов. При этом можно полагать, что в рассматриваемом ряду соединений компоненты теплоемкости, связанные с их колебаниями, близки между собой в силу одинаковости лигандов. Поэтому можно считать, что энтропия *трис*-ацетилацетонатов при стандартной температуре определяется преимущественно ММ-колебаниями, которые в свою очередь определяются массой самой молекулы и потенциалом ММ-взаимодействия. Иллюстрацией этого является заметное отличие теплоемкостей рассматриваемых соединений ниже 130 К, которое представлено на рис. 3 в координатах $C_p/T - T$. Заметим, что площадь под этими кривыми определяет энтропию. Наблюдаемая разница энтропий этих соединений обуславливается в этой области главным образом различием спектров ММ-колебаний. При температуре ~ 130 К ММ-компоненты рассматриваемых соединений насыщаются, поэтому они будут иметь одинаковое значение при более высоких температурах. Наблюдаемая сходимость кривых выше ~ 130 К (рис. 3) свидетельствует о том, что низкочастотное крыло ВМ-колебаний вносит приблизительно одинаковый вклад в теплоемкость. Последнее может быть объяснено тем, что рассматриваемый ряд соединений имеет одинаковую топологию молекул.

Достаточно очевидно предположить, что чем больше объем элементарной ячейки (эффективный объем молекулы) молекулярного кристалла, тем меньше энергия ММ-взаимодействия. Можно полагать, что наблюдаемая нами корреляция энтропии с объемом отражает разницу энергий ММ-взаимодействия в этих соединениях.

Таким образом, сделан анализ поведения энтропии и объема элементарной ячейки для группы *трис*-ацетилацетонатов металлов: $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Обнаружена линейная зависимость между стандартной энтро-

Таблица 1. Термодинамические функции $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (C_p° , S° и Φ° , Дж/(моль К)); $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль; масса моля 324.31 г)

| T , К | $C_p^\circ(T)$ | $S^\circ(T)$ | $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ | $\Phi^\circ(T)$ |
|---------|----------------|--------------|---------------------------|-----------------|
| 5 | 0.92 | 0.341 | 1.50 | 0.041 |
| 10 | 6.74 | 2.49 | 20.65 | 0.421 |
| 15 | 15.56 | 6.76 | 76.40 | 1.67 |
| 20 | 26.52 | 12.67 | 181.60 | 3.59 |
| 25 | 37.59 | 19.75 | 341.87 | 6.07 |
| 30 | 49.09 | 27.60 | 558.57 | 8.98 |
| 35 | 60.72 | 36.02 | 833.10 | 12.22 |
| 40 | 72.61 | 44.90 | 1166.42 | 15.74 |
| 45 | 84.72 | 54.14 | 1559.75 | 19.48 |
| 50 | 97.16 | 63.71 | 2014.45 | 23.42 |
| 55 | 109.46 | 73.54 | 2531.00 | 27.52 |
| 60 | 121.34 | 83.57 | 3108 | 31.77 |
| 65 | 133.09 | 93.75 | 3744 | 36.15 |
| 70 | 144.61 | 104.03 | 4438 | 40.63 |
| 80 | 166.28 | 124.75 | 5993 | 49.84 |
| 90 | 186.58 | 145.51 | 7757 | 59.32 |
| 100 | 204.99 | 166.13 | 9715 | 68.98 |
| 110 | 222.00 | 186.47 | 11850 | 78.74 |
| 120 | 237.25 | 206.44 | 14146 | 88.56 |
| 130 | 251.49 | 226.00 | 16590 | 98.39 |
| 140 | 264.44 | 245.12 | 19169 | 108.19 |
| 150 | 276.58 | 263.78 | 21875 | 117.95 |
| 160 | 288.38 | 282.01 | 24699 | 127.64 |
| 170 | 299.62 | 299.84 | 27639 | 137.25 |
| 180 | 310.41 | 317.27 | 30690 | 146.78 |
| 190 | 320.98 | 334.34 | 33846 | 156.20 |
| 200 | 331.21 | 351.10 | 37107 | 165.53 |
| 210 | 341.13 | 367.47 | 40469 | 174.76 |
| 220 | 351.31 | 383.58 | 43931 | 183.89 |
| 230 | 361.32 | 399.42 | 47494 | 192.92 |
| 240 | 370.96 | 415.00 | 51156 | 201.85 |
| 250 | 380.09 | 430.33 | 54911 | 210.69 |
| 260 | 390.30 | 445.44 | 58763 | 219.43 |
| 270 | 400.74 | 460.36 | 62718 | 228.07 |
| 280 | 411.13 | 475.13 | 66778 | 236.64 |
| 290 | 421.46 | 489.74 | 70941 | 245.11 |
| 298.15 | 429.61 | 501.53 | 74409 | 251.96 |
| 300 | 431.45 | 504.19 | 75205 | 253.51 |
| 310 | 441.39 | 518.50 | 79569 | 261.83 |
| 320 | 451.82 | 532.68 | 84035 | 270.07 |

Таблица 2. Структурные и термодинамические свойства *трис*-ацетилацетонатов металлов

| Соединение | V | Ссылка | n | S° | Ссылка |
|--------------------------|---------|--------|-----|---------------------|----------|
| $\text{Ir}(\text{AA})_3$ | 1693.11 | [23] | 4 | 500.04 ± 0.50 | [14] |
| $\text{Al}(\text{AA})_3$ | 1694.41 | [21] | 4 | $501.53 \pm 0.43^*$ | |
| $\text{Cr}(\text{AA})_3$ | 1709.40 | [24] | 4 | 509.06 ± 0.40 | [11, 15] |
| $\text{Fe}(\text{AA})_3$ | 3479.47 | [25] | 8 | 526.5 ± 0.5 | [10] |

Обозначения: V – объем элементарной ячейки, Å^3 ; n – число молекул в элементарной ячейке; S° – энтропия при 298.15 К, Дж/(моль К). Звездочкой отмечены данные, полученные в настоящей работе.

пией S° и объемом элементарной ячейки, пересчитанным на одну молекулу. Полученная эмпирическая закономерность позволяет прогнозировать термодинамические функции других *трис*-ацетилацетонатов металлов, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

Проведенный анализ экспериментальных данных по теплоемкости и результатов компьютерного моделирования на основе динамики решетки позволяет предположить, что для рядов β -дикетонатов, которые имеют одинаковую топологию молекул, будет выполняться аналогичная закономерность.

Авторы выражают благодарность В.Р. Белослудову и Н.А. Немову за полезные обсуждения результатов работы. Мы благодарим “Фонд содействия отечественной науки” за финансовую поддержку, которая была оказана в период выполнения данной работы.

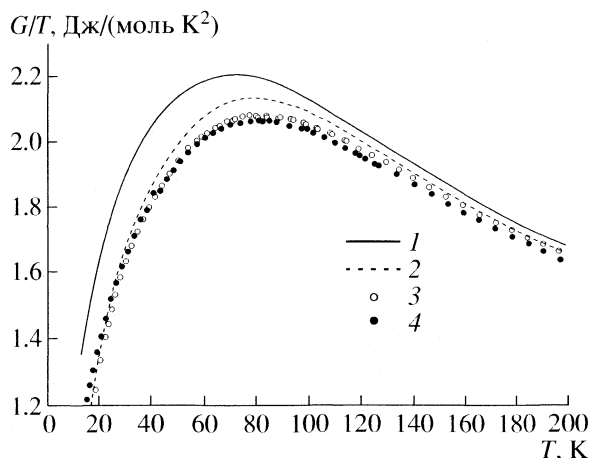


Рис. 3. Теплоемкость при низких температурах в координатах $C_p/T - T$ группы *трис*-ацетилацетонатов металлов: 1 – $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 2 – $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 3 – $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 4 – $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Melia T.P., Merrifield R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 1489.
2. *Sachinidis J., Hill J.O.* // Thermochim. Acta. 1980. V. 35. P. 59.
3. *Nable J., Gulbinska M., Suib S.L., Galasso F.* // Surface and Coating Technology. 2003. V. 173. P. 74.
4. *Music S., Popovic S., Maljkovic M. et al.* // Mater. Lett. 2003. V. 57. P. 4509.
5. *Ribeiro Da Silva M.A.V., Monte M.J.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1996. V. 28. P. 413.
6. *Ribeiro Da Silva M.A.V., Monte M.J.S.* // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 33. P. 369.
7. *Morozova N.B., Semyannikov P.P., Sysoev S.V. et al.* // J. of Therm. Anal. and Calorim. 2000. V. 60. P. 489.
8. *Melia T.P., Merrifield R.* // J. Chem. Soc. (A). 1968. V. 11. P. 2819.
9. *Melia T.P., Merrifield R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2573.
10. *Жилина М.Н., Карякин Н.В., Маслова В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 3098.
11. *Наумов В.Н., Фролова Г.И., Ногтева В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1745.
12. *Naumov V.N., Seryakov A.V., Frolova G.I. et al.* // Chem. Sustainable Dev. 2002. V. 10. № 6. P. 733.
13. *Naumov V.N., Frolova G.I., Bespyatov M.A. et al.* // Thermochim. Acta. 2005. V. 436. P. 135.
14. *Беспятов М.А., Наумов В.Н., Стабников П.А., Игуменов И.К.* // V Семинар СО РАН – УрО РАН. Термодинамика и материаловедение. Тез. докл. 2005. С. 19.
15. *Naumov V.N., Bespyatov M.A., Basova T.V. et al.* // Thermochimica Acta. 2006. V. 443. № 2. P. 137.
16. *Belosludov R.V., Igumenov I.K., Belosludov V.R., Shpakov V.P.* // Mol. Phys. 1994. V. 82. № 1. P. 51.
17. *Shpakov V.P., Tse J.S., Belosludov V.R., Belosludov R.V.* // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 5853.
18. *Naumov V.N., Shpakov V.P., Igumenov I.K. et al.* // Chem. Sustainable Dev. 2000. V. 8. P. 237.
19. *Naumov V.N., Nemov N.A., Frolova G.I. et al.* // Computational Materials Science. 2006. V. 36. № 1–2. P. 238.
20. *Fackler J.P.* // Progress in inorganic chemistry. 1966. V. 7. P. 361.
21. *Rahman A., Ahmed S.N., Khair M.A. et al.* // J. Bangladesh Acad. Sci. 1990. V. 14. P. 161.
22. *Наумов В.Н., Ногтева В.В.* // ПТЭ. 1985. № 5. С. 186.
23. *Исакова В.Г., Байдина И.А., Морозова Н.Б. и др.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. С. 331.
24. *Haider S.Z., Malik K.M.A., Hashem A., Hursthouse M.B.* // Dhaka Univ. Stud. Pt. B. 1982. V. 30. P. 145.
25. *Iball J., Morgan C.H.* // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. P. 239.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ
n-АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

© 2008 г. Ю. К. Сунцов

Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: physchem@vgta.vrn.ru

Поступила в редакцию 09.01.2007 г.

Исследованы фазовые равновесия жидкость–пар бинарных систем образованных *n*-алкилбензолами. Рассчитаны вклады межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции *n*-алкилбензолов и их бинарных растворов. Установлено, что вклады межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца для бинарных растворов постоянных молярных концентраций, образованных *n*-бутилбензолом и *n*-алкилбензолами, линейно зависят от молярной массы *n*-алкилбензола в гомологическом ряду. Предложены соответствующие уравнения.

Для установления связи молярных характеристик компонентов с термодинамическими свойствами растворов наибольшую ценность имеют данные о свойствах бинарных систем, образованных веществами гомологического ряда [1]. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [2]. При производстве *n*-бутилбензола часто встречаются растворы, образованные *n*-алкилбензолами [3, 4]. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования проводились в технологических целях.

Нами исследованы фазовые равновесия жидкость–пар и объемные свойства растворов бинарных систем, образованных *n*-бутилбензолом (общий растворитель) и: бензолом, метилбензолом, этилбензолом, *n*-пропилбензолом (вторые компоненты растворов) во всем диапазоне концентраций при различных температурах. В предлагаемой работе предпринята попытка по установлению связи между вкладами межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в изменения термодинамических функций бинарных растворов *n*-алкилбензолов и молярной массой компонентов растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензол, этилбензол – марки “х.ч.”, толуол марки “ос. ч.”, *n*-пропилбензол и *n*-бутилбензол – фирмы “Merk” марки “for synthesis” очищались методами [5] и перегонялись без доступа воздуха на лабораторной ректификационной колонне. Контроль остаточной влаги в реактивах осуществлялся потенциометрическим титрованием с использованием реактива Фишера [6], причем содержание воды

в реактивах не превышало 0.01%. Физические константы очищенных веществ (температура кипения, плотность и показатель преломления) удовлетворительно совпали с имеющимися литературными данными [7]. Давление насыщенного пара (*p*) измерялось при температуре кипения жидкости (*T*) в эбуллиометрах Свентославского. Постоянство давления в системе поддерживалось с изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью ± 6.6 н/м². Давление насыщенного пара растворов измерялось ртутным манометром с использованием катетометра В-630 ГОСТ 15150-69 с точностью ± 6.6 н/м², а атмосферное давление – ртутным барометром первого класса с той же точностью. Измерение плотности растворов производилось пикнометрами Оствальда с точностью ± 0.1 кг/м³[8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построенные на основе экспериментальных $p = f(T)$ данных изотермы давления насыщенного пара $p = f(x)$ растворов послужили основой для расчета составов равновесных паровых фаз систем путем численного интегрирования на ЭВМ методом Рунге–Кутты четвертого порядка уравнения Дюгема–Маргулиса [1, 8]. Результаты расчетов показывают, что концентрация *n*-бутилбензола в паровой фазе (*y*) систем меньше, чем в жидкой фазе (*x*). Возрастание молярной массы *n*-алкилбензола (второго компонента раствора) увеличивает содержание *n*-бутилбензола в паровой фазе систем (таблица).

На основе полученных *P*–*X*–*Y*–*T*-данных (по известным термодинамическим соотношениям [2]) рассчитаны значения коэффициентов активности (γ_i) и избыточных химических потенциалов

Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов *n*-бутилбензол – бензол, метилбензол, этилбензол и *n*-пропилбензол при 353 К

| <i>x</i> | <i>y</i> | <i>p</i> , кПа | $V \times 10^{-4}$, м ³ /моль | <i>A</i> ^r , кДж/моль | <i>H</i> , кДж/моль | <i>U</i> ^r , кДж/моль | <i>S</i> ^r , Дж/(моль К) |
|-----------------------|----------|--|--|-------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|--|
| <i>n</i> -бутилбензол | | <i>n</i> -бутилбензол – бензол | | | | | |
| 1.0000 | 1.0000 | 3.176 | 1.653 | 22.40 | 49.61 | 46.68 | 68.74 |
| 0.9000 | 0.2801 | 10.19 | 1.584 | 21.61 | 39.06 | 36.12 | 41.09 |
| 0.8000 | 0.1302 | 19.07 | 1.514 | 20.80 | 34.65 | 31.72 | 30.93 |
| 0.7000 | 0.0729 | 29.04 | 1.445 | 19.95 | 33.03 | 30.10 | 28.74 |
| 0.6000 | 0.0448 | 39.45 | 1.376 | 19.09 | 32.32 | 29.39 | 29.17 |
| 0.5000 | 0.0288 | 49.90 | 1.306 | 18.22 | 31.96 | 29.03 | 30.61 |
| 0.4000 | 0.0188 | 60.13 | 1.237 | 17.34 | 31.75 | 28.82 | 32.51 |
| 0.3000 | 0.0120 | 70.10 | 1.168 | 16.46 | 31.62 | 28.69 | 34.63 |
| 0.2000 | 0.0069 | 79.98 | 1.098 | 15.60 | 31.54 | 28.61 | 36.84 |
| 0.1000 | 0.0030 | 90.11 | 1.029 | 14.73 | 31.48 | 28.55 | 39.13 |
| 0.0000 | 0.0000 | 101.0 | 0.9959 | 13.85 | 31.43 | 28.50 | 41.50 |
| <i>n</i> -бутилбензол | | <i>n</i> -бутилбензол – метилбензол | | | | | |
| 1.0000 | 1.0000 | 3.176 | 1.653 | 22.40 | 49.61 | 46.68 | 68.74 |
| 0.9000 | 0.4472 | 6.426 | 1.602 | 21.77 | 42.58 | 39.64 | 50.62 |
| 0.8000 | 0.2630 | 9.693 | 1.550 | 21.16 | 39.27 | 36.34 | 42.98 |
| 0.7000 | 0.1705 | 13.04 | 1.499 | 20.55 | 37.52 | 34.58 | 39.74 |
| 0.6000 | 0.1152 | 16.47 | 1.447 | 19.93 | 36.93 | 34.00 | 39.83 |
| 0.5000 | 0.0785 | 19.96 | 1.395 | 19.32 | 36.92 | 33.99 | 41.53 |
| 0.4000 | 0.0526 | 23.54 | 1.344 | 18.70 | 36.98 | 34.05 | 43.44 |
| 0.3000 | 0.0335 | 27.18 | 1.292 | 18.09 | 36.86 | 33.92 | 44.84 |
| 0.2000 | 0.0191 | 30.92 | 1.241 | 17.46 | 36.55 | 33.62 | 45.76 |
| 0.1000 | 0.0080 | 34.72 | 1.189 | 16.83 | 36.22 | 33.29 | 46.62 |
| 0.0000 | 0.0000 | 38.79 | 1.137 | 16.16 | 35.85 | 32.92 | 47.48 |
| <i>n</i> -бутилбензол | | <i>n</i> -бутилбензол – этилбензол | | | | | |
| 1.0000 | 1.0000 | 3.177 | 1.653 | 22.40 | 49.61 | 46.68 | 68.74 |
| 0.9000 | 0.6466 | 4.333 | 1.616 | 22.06 | 47.15 | 44.22 | 62.74 |
| 0.8000 | 0.4451 | 5.586 | 1.581 | 21.65 | 45.22 | 42.28 | 58.42 |
| 0.7000 | 0.3155 | 6.866 | 1.547 | 21.24 | 43.71 | 40.77 | 55.30 |
| 0.6000 | 0.2257 | 8.186 | 1.512 | 20.83 | 42.55 | 39.61 | 53.19 |
| 0.5000 | 0.1601 | 9.532 | 1.478 | 20.41 | 41.67 | 38.73 | 51.87 |
| 0.4000 | 0.1105 | 10.91 | 1.443 | 19.99 | 41.01 | 38.07 | 51.19 |
| 0.3000 | 0.0720 | 12.32 | 1.409 | 19.57 | 40.52 | 37.59 | 51.03 |
| 0.2000 | 0.0418 | 13.76 | 1.374 | 19.13 | 40.16 | 37.23 | 51.23 |
| 0.1000 | 0.0179 | 15.24 | 1.340 | 18.69 | 39.88 | 36.95 | 51.71 |
| 0.0000 | 0.0000 | 16.75 | 1.305 | 18.21 | 39.53 | 36.60 | 52.05 |
| <i>n</i> -бутилбензол | | <i>n</i> -бутилбензол – <i>n</i> -пропилбензол | | | | | |
| 1.0000 | 1.0000 | 3.176 | 1.653 | 22.40 | 49.61 | 46.68 | 68.74 |
| 0.9000 | 0.8139 | 3.506 | 1.637 | 22.22 | 49.61 | 46.68 | 69.24 |
| 0.8000 | 0.6502 | 3.866 | 1.620 | 22.04 | 49.24 | 46.30 | 68.71 |
| 0.7000 | 0.5097 | 4.266 | 1.603 | 21.85 | 48.70 | 45.77 | 67.73 |
| 0.6000 | 0.3911 | 4.706 | 1.585 | 21.63 | 48.03 | 45.09 | 66.44 |
| 0.5000 | 0.2919 | 5.173 | 1.568 | 21.40 | 47.27 | 44.33 | 64.92 |
| 0.4000 | 0.2095 | 5.639 | 1.551 | 21.18 | 46.46 | 43.52 | 63.28 |
| 0.3000 | 0.1413 | 6.133 | 1.534 | 20.93 | 45.65 | 42.71 | 61.68 |
| 0.2000 | 0.0850 | 6.639 | 1.517 | 20.68 | 44.89 | 41.96 | 60.26 |
| 0.1000 | 0.0384 | 7.146 | 1.499 | 20.41 | 44.25 | 41.32 | 59.19 |
| 0.0000 | 0.0000 | 7.643 | 1.482 | 20.15 | 44.02 | 41.08 | 59.29 |

компонентов в смесях (μ_i^e), а также величина избыточной энергии Гиббса (G^e) для растворов систем. Энтальпии смешения растворов вычисляли по данным о температурной зависимости коэффициентов активности компонентов в смесях [9] с точностью $\approx \pm 50$ Дж/моль. Избыточную энтропию растворов (S^e) рассчитывали по уравнению Гиббса. Возрастание молярной массы *n*-алкилбензола уменьшает степень отрицательного отклонения растворов систем ($G^e < 0$) от закона Рауля в ряду систем: *n*-бутилбензол – бензол, *n*-бутилбензол – метилбензол, *n*-бутилбензол – этилбензол. Дальнейшее возрастание молярной массы *n*-алкилбензола связано с увеличением отрицательных отклонений свойств растворов системы *n*-бутилбензол – *n*-пропилбензол от закона Рауля (рис. 1).

Анализ полученных данных показывает, что при ректификации смесей *n*-бутилбензол в бинарных смесях с *n*-алкилбензолами проявляет “хвостовой характер” (таблица). В растворах систем наблюдаются значительные экзотермические тепловые эффекты смешения ($H^e < 0$), величина которых уменьшается при возрастании молярной массы второго компонента раствора (таблица). Повышение температуры (давления) приводит к возрастанию концентрации *n*-бутилбензола в паровой фазе систем как компонента, обладающего большей молярной теплотой испарения [2]. Преобладание энтальпийной составляющей в уравнении Гиббса над энтропийной обуславливает отрицательные отклонения свойств ($G^e < 0$) растворов систем от закона Рауля (таблица, рис. 1).

Значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии растворов (рассчитанных с использованием стандарта идеального раствора) не удалось связать с молярной массой (структурой) образующих растворы компонентов. Основной недостаток расчетов по методу Льюиса заключается в том, что значения термодинамических функций неадекватно характеризуют межмолекулярное взаимодействие в растворах. Так, например, для индивидуальной жидкости, находящейся в равновесии с паром, изменение энергии Гиббса равно нулю: $\Delta G = G_{\text{пар}} - G_{\text{ж}} = 0$. В работах [1, 8, 10] и ряде других (например, [11, 12]) предприняты попытки учета вкладов ММВ в изменение термодинамических функций растворов. Для расчета вкладов ММВ в изменение термодинамических функций растворов в качестве стандарта использовали идеальный газ, взятый при температуре (T), объеме (V) и составе (x) реальной жидкости и подчиняющегося той же статистике. В случае перехода моля раствора из состояния без взаимодействия между молекулами (это подобное жидкости состояние

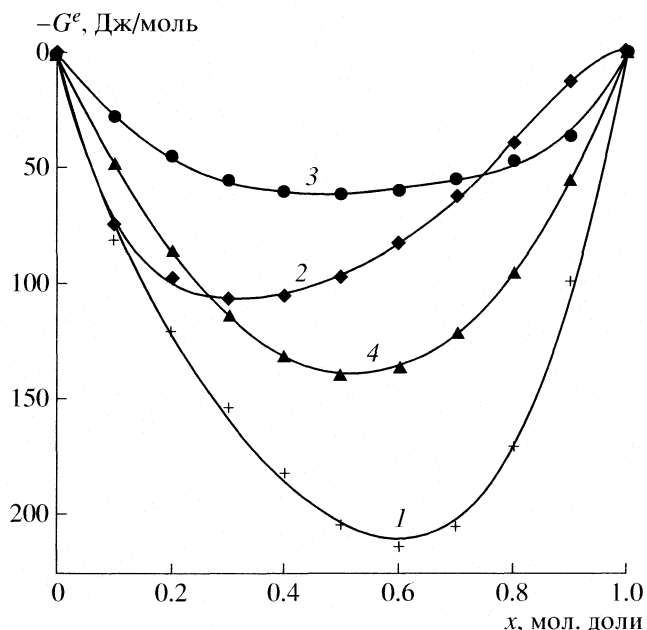


Рис. 1. Зависимости избыточной энергии Гиббса (G^e) от состава растворов систем при 353 К: *n*-бутилбензол – бензол (1), метилбензол (2), этилбензол (3), *n*-пропилбензол (4); x – содержание *n*-бутилбензола.

со свойствами идеального газа), в состоянии с взаимодействием (жидкость), для изменения энергии Гельмгольца (A^r), энтропии (S^r), внутренней энергии (U^r) имеем [1, 8, 10]:

$$A^r = RT \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{\bar{p}_i V_x} - RT + p_x V_x, \quad (1)$$

$$S^r = \frac{H_x}{T} - R \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{\bar{p}_i V_x}, \quad (2)$$

$$U^r = H_x - RT + p_x V_x, \quad (3)$$

где x_i – молярная доля i – компонента в растворе, \bar{p}_i – парциальное давление компонента раствора, H_x – молярная энтальпия испарения раствора состава x_i , p_x – давление насыщенного пара раствора, V_x – молярный объем раствора состава x_i , R – газовая постоянная, T – температура, К.

Корреляционным анализом установлено, что значения A^r , U^r и S^r для *n*-алкилбензолов линейно зависят от молярной массы вещества в гомологическом ряду:

$$A^r = 150.4M + 2187, \quad R = 0.9996, \quad (4)$$

$$U^r = 317.3M + 3468, \quad R = 0.9946, \quad (5)$$

$$S^r = 0.4727M + 3.629, \quad R = 0.9817, \quad (6)$$

где M – молярная масса *n*-алкилбензола, R – коэффициент корреляции. Уравнения (4)–(6) описыва-

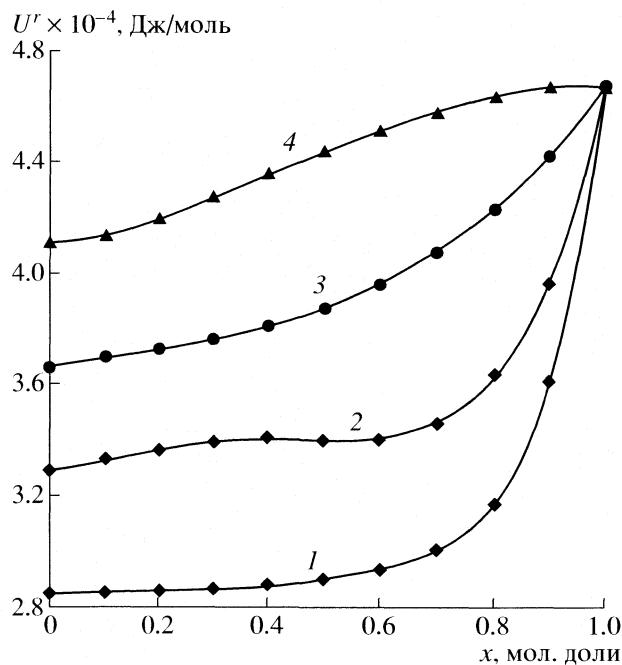


Рис. 2. Зависимости внутренней энергии растворов (U^r) от состава систем при 353 К. Обозначения: см. рис. 1.

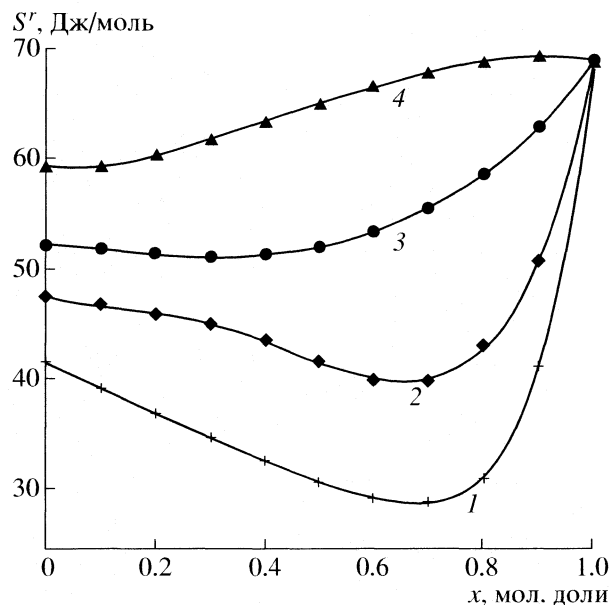


Рис. 3. Зависимости энтропии растворов (S^r) от состава систем при 353 К. Обозначения: см. рис. 1.

ют термодинамические свойства галогенаренов; A^r , U^r , Дж/моль и S^r , Дж/(мольК) при $T = 353.15$ К с точностью не меньшей ~ 1 отн. %. Установленные закономерности изменения термодинамических свойств жидких веществ в гомологическом ряду могут быть объяснены “подобием” молекулярно-статистической структуры жидких n -алкилбензолов, характеризуемой корреляционными функциями распределения [13]. Если такое “подобие структур” существует, то увеличение размеров молекул n -алкилбензолов, вероятно, связано с уменьшением плотности жидкости, что согласуется с возрастанием мольного объема (V) n -алкилбензолов (таблица). Поскольку величина A^r (Дж/моль) характеризует ММВ в жидкости и наиболее точно вычисляется по экспериментальным данным, представлялось целесообразным установить взаимосвязь этой функции с давлением насыщенного пара (p , Н/м²) и мольным объемом (V , м³/моль) n -алкилбензолов. Корреляционным анализом установлено: 1) давление насыщенного пара уменьшается по экспоненциальной зависимости; 2) мольный объем n -алкилбензола линейно возрастает с увеличением значений A^r n -алкилбензола в гомологическом ряду:

$$A^r = -2468.4 \ln p + 42255, \quad R = 0.9998, \quad (7)$$

$$A^r = 121.8 \times 10^6 V + 2229, \quad R = 0.9992. \quad (8)$$

Возрастание значений энергии Гельмгольца (A^r) затрудняет переход молекул из жидкости в паровую фазу систем, что уменьшает давление насыщенного пара n -алкилбензола. Возрастание мольного объема жидких n -алкилбензолов согласуется с увеличением значений энтропии (S^r) веществ в гомологическом ряду (таблица). Уравнения (4)–(8) могут быть использованы для предсказания свойств веществ гомологического ряда. Например, для n -гексилбензола при 353.15 К получили: $p_{\text{рас}} = 570$ н/м²; $p_{\text{опыт}} = 566$ н/м². По уравнениям (1)–(3) рассчитаны значения A^r , U^r , S^r для растворов систем (таблица).

Возрастание молекулярной массы n -алкилбензола увеличивает значения U^r , характеризующую полную меру энергетических затрат на отключение ММВ в растворах [10]. Это, возможно, связано с усилением роли молекул второго компонента раствора в ММВ (рис. 2). Рассчитанные по уравнению Гельмгольца значения S^r растворов также возрастают с увеличением молекулярной массы n -алкилбензола (рис. 3). Отметим, что для растворов систем n -бутилбензол – n -алкилбензолы (как и в случае растворов систем: этанол – n -алкилэтанол, этанол – n -алкилпропанол, этанол – n -алкилбутанол, n -пропанол – n -алкилэтанол [1, 8, 14]) наблюдается симбатный ход изотерм $U^r = f(x)$ и $S^r = f(x)$ (рис. 2, 3).

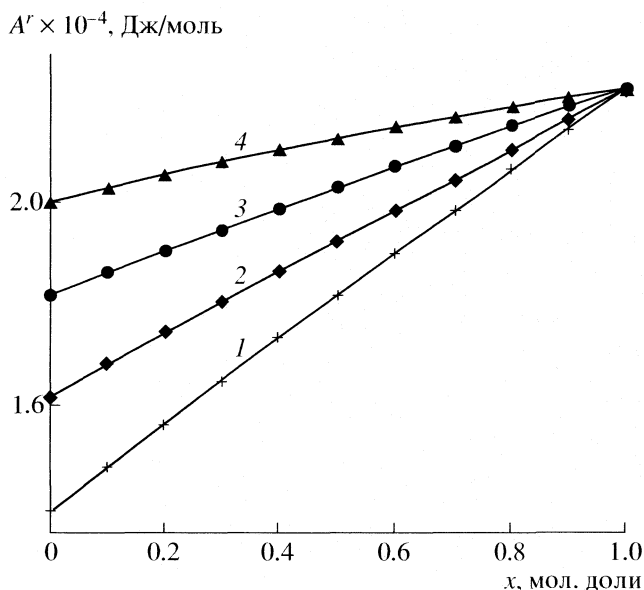


Рис. 4. Зависимости энергии Гельмгольца (A^r) для растворов систем при 353 К. Обозначения: см. рис. 1.

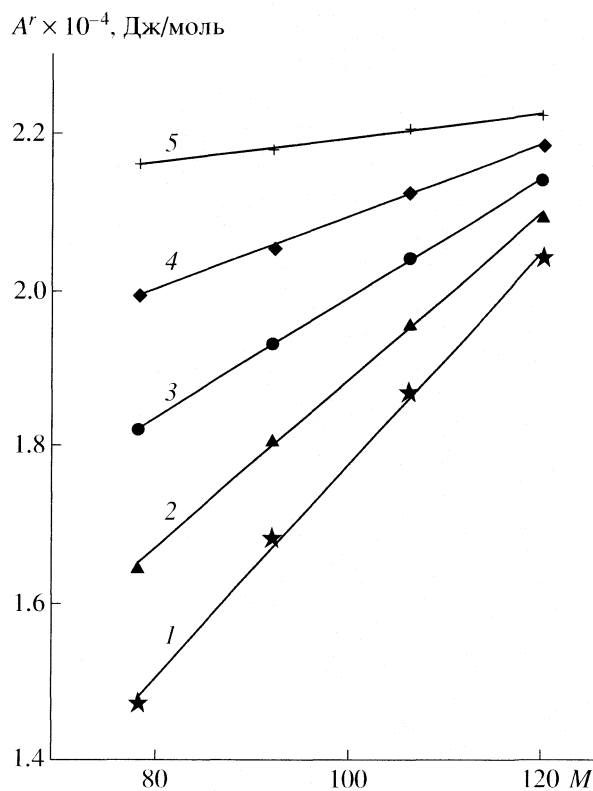


Рис. 5. Зависимости энергии Гельмгольца (A^r) от молярной массы n -алкилбензола (M) для растворов постоянных молярных концентраций систем n -бутилбензол – n -алкилбензолы, $T = 353$ К: 1 – 0, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.6, 5 – 0.8 мол. долей n -бутилбензола.

Увеличение значений S^r , вероятно, связано с уменьшением плотности упаковки молекул в жидкости, что согласуется с увеличением молярных объемов растворов систем (таблица). Значения энергии Гельмгольца растворов систем возрастают с увеличением молекулярной массы n -алкилбензола (рис. 4), что приводит к уменьшению давления насыщенного пара растворов (таблица). Установлено, что для растворов постоянных молярных концентраций ($x_1 = \text{const}$) энергия Гельмгольца (A^r) линейно зависит от молярной массы (M) n -алкилбензола: $A^r = k_i M + b_i$ (рис. 5). Значения коэффициентов k_i и b_i изотерм в свою очередь линейно зависят от состава систем. Установленные закономерности позволили предложить уравнение вида:

$$A^r = (-149.5x + 150.2)M + 20.18 \times 10^3 x + 2242, \quad (9)$$

где x_1 – мол. доля n -бутилбензола в растворе, M – молярная масса n -алкилбензола. Уравнение (9) описывает энергию Гельмгольца (A^r , Дж/моль) растворов систем при $T = 353$ К с точностью <1 отн. %.

Вид уравнения (9) сохраняется и при других температурах. Установленная закономерность изменения энергии Гельмгольца для растворов систем постоянного молярного состава (как и в случае чистых компонентов, условие $x_1 = 0$) может быть объяснена “подобием” молекулярно-статистической структуры таких растворов [13]. Эта закономерность подтверждает правомерность гипотезы, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как “групповые” [2]. Ранее уравнение вида (9) было получено для растворов 56 бинарных систем, образованных n -спиртами и веществами гомологических рядов сложных эфиров органических кислот (например, работы [1, 8, 14]). Полагаем, что установленная закономерность носит общий характер и может быть использована при прогнозировании термодинамических свойств растворов бинарных систем, образованных общим растворителем и представителями гомологических рядов органических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сунцов Ю.К. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 838.
2. Морачевский А.Г. Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989. 342 с.
3. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1979. 344 с.
4. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
5. Becker H., Berger W. Organikum. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976. 253 с.

6. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.
7. TCI American Organic Chemical 88/89 Catalog. Portland: American Tokyo Kasei, 1988.
8. Сунцов Ю.К. // Журн. конденс. среды и межфазн. границы. 2003. Т. 5(1). С. 88.
9. Белоусов О.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
10. Рудаков Е.С. Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика. Донецк: Нац. акад. наук Украины. Ин-т физ.-орг. химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, М-во образования Украины. 1998. 139 с.
11. Rowlinson J.V. Liquids and Liquid Mixtures. London. 1959.
12. Никольский Б.П. // Вестник ЛГУ. Сер. физ. хим. 1960. Вып. 4. С. 22.
13. Скрябинский А. Структурный анализ жидкостей. М.: Высш. школа, 1971. 254 с.
14. Сунцов Ю.К., Харченко Г.Ю. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 951.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.32

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ
ТРИБРОМИДА ЛЮТЕЦИЯ В РЕЖИМАХ КНУДСЕНА И ЛЕНГМЮРА

© 2008 г. М. Ф. Бутман*, Л. С. Кудин*, В. Б. Моталов*, Д. Е. Воробьев*, А. Е. Гришин*,
А. С. Крючков*, К. В. Кремер**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Бернский университет, Швейцария

E-mail: kudin@isuct.ru

Поступила в редакцию 29.03.2007 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучена молекулярная и ионная сублимация трибромидов лютеция в условиях термодинамического равновесия (эффузионный режим Кнудсена) и с открытой поверхности монокристалла LuBr_3 (режим Ленгмюра). В парах обнаружены молекулы LuBr_3 , Lu_2Br_6 , Lu_3Br_9 и $\text{Lu}_4\text{Br}_{12}$ и отрицательные ионы Br^- , LuBr_4^- , Lu_2Br_7^- и $\text{Lu}_3\text{Br}_{10}^-$. Определены парциальные давления молекул в насыщенном паре и соотношение коэффициентов сублимации для мономеров и димеров в условиях свободного испарения. Проанализирована степень фрагментации молекул LuBr_3 при электронном ударе в двух режимах сублимации. С использованием II и III законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации в виде мономеров и олигомеров (режим Кнудсена), а также соответствующие энергии активации сублимации (режим Ленгмюра). Исследованы ионно-молекулярные равновесия с участием отрицательных ионов. Получены энтальпии образования газообразных молекул и ионов.

Получение термодинамических, структурных и спектральных характеристик тригалогенидов лантанидов представляет собой комплексную исследовательскую задачу в рамках высокотемпературной химии, решаемую экспериментально и теоретически большим числом научных коллективов (см., например, обзоры [1–3]). Помимо фундаментального значения эти данные представляют интерес для ряда технологий в металлургии и энергетике [4]. В частности, сведения о давлении и составе пара тригалогенидов лантанидов используются при выращивании чистых и допированных кристаллов LnX_3 , широко используемых в качестве оптических [5] и сцинтилляционных устройств [6], а также при создании энергосберегающих источников света – металл-галогенных ламп [7].

Настоящая работа продолжает систематические исследования закономерностей молекулярной и ионной сублимации трибромидов лантанидов как в равновесных условиях с использованием эффузионного метода (режим Кнудсена), так и в условиях свободного испарения с открытой поверхности монокристаллов LnBr_3 (режим Ленгмюра) [8] на примере трибромидов лютеция.

Ранее давление насыщенного пара над LuBr_3 было определено в работах [9] и [10], выполненных с использованием интегральных методов – точек кипения и торсионно-эффузионного соответственно. Первые сведения о молекулярном составе

насыщенного пара над трибромидом лютеция получены авторами [11, 12], которые с использованием масс-спектрометрического метода обнаружили в паре моно-, ди- и тримерные молекулы. К сожалению, эти авторы не приводят ни абсолютных величин давлений компонентов пара, ни значений термодинамических функций, использованных в расчетах энтальпий сублимации. В связи с этим не представляется возможным объективно оценить надежность данных [11, 12]. Исследования кинетики сублимации и ионного состава пара над LuBr_3 ранее не проводились.

В настоящем исследовании ставятся следующие цели: 1) определение доли молекул олигомеров в паровой фазе в режимах равновесной сублимации (метод Кнудсена) и свободного испарения (метод Ленгмюра), 2) уточнение значений энтальпии сублимации LuBr_3 в виде мономеров и определение энтальпий сублимации в виде олигомеров на основе нового единого набора термодинамических функций для конденсированного и газообразного состояний и получение термодинамических характеристик газообразных молекул, 3) определение энергий активации сублимации, 4) анализ закономерностей фрагментации при ионизации электронами молекулярных пучков из эффузионной ячейки и с открытой поверхности монокристалла, 5) анализ состава и соотношения заряженных компонентов пара в двух режимах сублимации и определение термодинамических характеристик ионов. Новизна предлагаемого

Таблица 1. Масс-спектры электронного удара в режимах исследования сублимации Кнудсена и Ленгмюра и энергии появления ионов (*AE*)

| Величина | Режим | <i>T</i> , К | <i>E_e</i> , эВ | Lu ⁺ | LuBr ⁺ | LuBr ₂ ⁺ | LuBr ₃ ⁺ | Lu ²⁺ | LuBr ₂ ²⁺ | LuBr ₂ ²⁺ | Lu ₂ Br ₅ ⁺ | Lu ₂ Br ₄ ⁺ | Lu ₃ Br ₈ ⁺ | Lu ₄ Br ₁₁ ⁺ |
|----------------|----------|--------------|---------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|--|--|---|
| <i>I</i> , % | Кнудсена | 947 | 70 | 12 | 12 | 100 | 48 | 0.5 | 7 | 5 | 20 | 0.4 | 0.1 | ~0.05 |
| | | 947 [11] | 35 | 37 | 29 | 100 | 37 | | | | 3.6 | 1.1 | 0.13 | |
| | | 1061 [12] | 50 | 37 | 35 | 100 | 21 | | | | 12 | | | |
| | | 1061 | 70 | 10 | 10 | 100 | 45 | 0.4 | 5 | 4 | 36 | 0.5 | | |
| <i>AE</i> , эВ | Ленгмюра | 953 | 70 | 10 | 10 | 100 | 54 | 1 | 8 | 3 | 7 | | | |
| | | | | 21.9 | 16.1 | 12.0 | 10.8 | | | | 10.7 | | | |

Примечание. Ионные токи приведены с учетом изотопных разновидностей ионов и коэффициентов конверсии ВЭУ (см. текст). Погрешность в энергиях появления оценивается в ± 0.5 эВ. Вторые значения *I* при 1061 К получены экстраполяцией по уравнению (1).

подхода заключается в комплексном изучении термодинамики и кинетики сублимации LuBr₃ с анализом как молекулярных, так и ионных компонентов пара.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали серийный магнитный масс-спектрометр МИ 1201 ($\angle 90^\circ$, радиус кривизны 200 мм), переоборудованный для высокотемпературных исследований. Подробно методики эксперимента и синтеза препаратов описаны в [8].

При изучении сублимации в режиме Кнудсена использовали порошкообразный LuBr₃ со степенью чистоты 99.999%. Испарение производили из молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия с диаметром 0.6 мм, составляющим ~400. Препарат загружали в ячейку из вакуумированных ампул при атмосферном давлении и с целью удаления сорбированной влаги обезвоживали в вакууме $\sim 10^{-1}$ Па непосредственно в масс-спектрометре при $\sim 150^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов. При изучении сублимации в режиме Ленгмюра образцы монокристалла LuBr₃ размером $3 \times 3 \times 10$ мм укрепляли в цилиндрическом держателе, изготовленном из молибдена. Для сублимации экспонировали (001) грань кристалла (3×3 мм), которую скалывали непосредственно перед установкой испарителя в масс-спектрометр.

Молекулярные компоненты пара анализировали при работе источника ионов в режиме электронного удара. Масс-спектры измеряли при энергии ионизирующих электронов $E_e = 70$ эВ и токе эмиссии с катода $I_s = 1$ мА. При исследовании ионной сублимации ионы термического происхождения, образовавшиеся внутри эффузионной ячейки или на поверхности кристалла, вытягивали небольшим электрическим полем (с напряженно-

стью 10^4 – 10^5 В м⁻¹), создаваемым между ячейкой и электродом-коллиматором.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Масс-спектры. В масс-спектре электронного удара (табл. 1) качественный состав одно- и двухзарядных ионов, включающих один атом лютеция, а именно: Lu⁺, LuBr⁺, LuBr₂⁺, LuBr₃⁺, Lu²⁺, LuBr₂²⁺, LuBr₂²⁺, оказался одинаковым как в условиях эффузионных измерений, так и при сублимации с открытой поверхности монокристалла. Кроме перечисленных ионов, в режиме Кнудсена были зарегистрированы более сложные ионы: Lu₂Br₅⁺, Lu₂Br₄⁺, Lu₃Br₈⁺ и Lu₄Br₁₁⁺, в то время как в режиме Ленгмюра были обнаружены лишь ионы Lu₂Br₅⁺ и Lu₂Br₄⁺. Температурные зависимости скорректированных ионных токов $I = I_j/a_j\gamma_j$ (индекс *j* относится к измеряемому изотопу, *a* – коэффициент, учитывающий природную распространенность данного изотопа, γ – коэффициент ионно-электронной конверсии: $\gamma \sim M^{-1/2}$ [13], *M* – молекулярная масса иона) приведены на рис. 1. Коэффициенты аппроксимационного линейного уравнения

$$\lg I = -A \times 10^3/T + B \quad (1)$$

приведены в табл. 2. Там же даны энергии появления *AE* ионов, полученные методом линейной экстраполяции припороговых участков кривых эффективности ионизации с использованием Ag и H₂O в качестве стандартов для калибровки шкалы энергий ионизирующих электронов.

Анализ коэффициентов уравнения (1), величин *AE* и форм кривых эффективности ионизации, не содержащих выраженных изломов, позво-

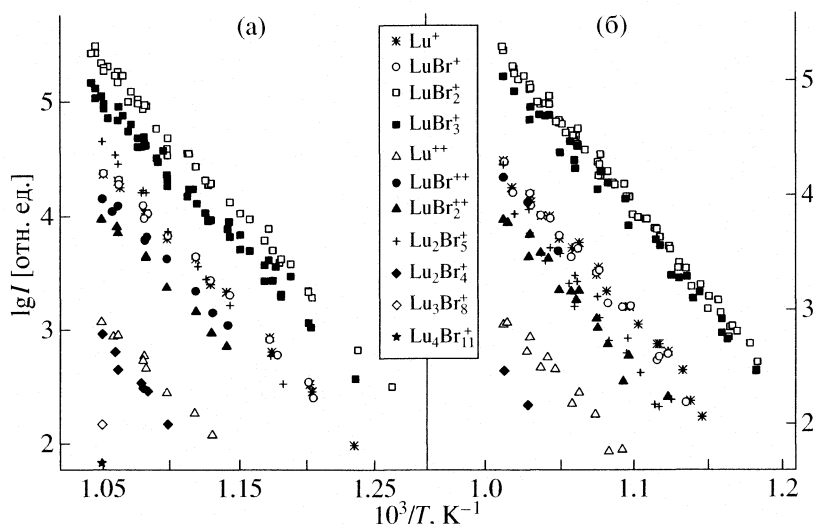


Рис. 1. Температурные зависимости ионных токов (I) в масс-спектрах электронного удара, измеренные в режимах Кнудсена (а) и Ленгмюра (б).

ляет заключить, что ионы Lu^+ , LuBr^+ , LuBr_2^+ , LuBr_3^+ , Lu^{2+} , LuBr^{2+} , LuBr_2^{2+} образуются преимущественно из мономерных молекул LuBr_3 , с пренебрежимо малыми возможными фрагментационными вкладами из молекул олигомеров. Ионы Lu_2Br_5^+ и Lu_2Br_4^+ являются продуктами ионизации димерных молекул Lu_2Br_6 , а ионы Lu_3Br_8^+ и $\text{Lu}_4\text{Br}_{11}^+$ – тримерных Lu_3Br_9 и тетрамерных $\text{Lu}_4\text{Br}_{12}$ молекул.

В табл. 1 масс-спектр, полученный в данной работе при 947 и 1061 К, сопоставлен для сравнения с результатами ранее проведенных исследований [11, 12]. В отличие от работ [11, 12] нами обнаружены двухзарядные ионы Lu^{2+} , LuBr^{2+} ,

LuBr_2^{2+} , вклад которых в суммарный ток ионов составляет около 6%. Обращает на себя внимание также существенно меньший относительный ток ионов Lu_2Br_5^+ в работах [11, 12]. Иными словами, по данным этих авторов доля димеров в паре оказывается сильно заниженной по сравнению с результатами настоящего исследования. Что касается работы [12], подобный результат может быть следствием использования сравнительно длинного канала эффузионного сопла (~1 мм при диаметре эффузионного отверстия 0.6 мм) и монополюсного масс-анализатора с выраженной дискриминацией по массам. Причина расхождения с данными авторов [11], которые использовали масс-спектрометр МИ 1201, аналогичный нашему, остается неясной.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1), N – число измерений

| Ион | A | B | ΔT , К | N | A | B | ΔT , К | N |
|----------------------------|------------------|------------------|----------------|----|------------------|------------------|----------------|----|
| | Режим Кнудсена | | | | Режим Ленгмюра | | | |
| Lu^+ | 12.78 ± 0.22 | 17.86 ± 0.25 | 810–952 | 15 | 15.38 ± 0.37 | 19.84 ± 0.40 | 873–988 | 22 |
| LuBr^+ | 12.68 ± 0.26 | 17.77 ± 0.29 | 830–952 | 14 | 15.67 ± 0.53 | 20.12 ± 0.56 | 881–988 | 19 |
| LuBr_2^+ | 13.45 ± 0.11 | 19.49 ± 0.12 | 791–953 | 43 | 15.47 ± 0.13 | 20.90 ± 0.15 | 845–989 | 68 |
| LuBr_3^+ | 13.19 ± 0.19 | 18.90 ± 0.21 | 809–953 | 49 | 14.82 ± 0.32 | 20.06 ± 0.34 | 845–988 | 28 |
| Lu^{2+} | 12.05 ± 0.50 | 15.74 ± 0.54 | 884–953 | 9 | 14.57 ± 0.94 | 17.67 ± 0.98 | 916–988 | 12 |
| LuBr^{2+} | 12.26 ± 0.37 | 17.06 ± 0.40 | 876–953 | 10 | | | | |
| LuBr_2^{2+} | 12.59 ± 0.38 | 17.24 ± 0.41 | 876–953 | 9 | 15.21 ± 0.78 | 19.22 ± 0.83 | 891–988 | 16 |
| Lu_2Br_5^+ | 15.74 ± 0.24 | 21.20 ± 0.26 | 846–953 | 12 | 17.47 ± 0.78 | 21.74 ± 0.83 | 889–988 | 21 |
| Lu_2Br_4^+ | 14.92 ± 1.38 | 18.61 ± 1.48 | 910–953 | 7 | | | | |

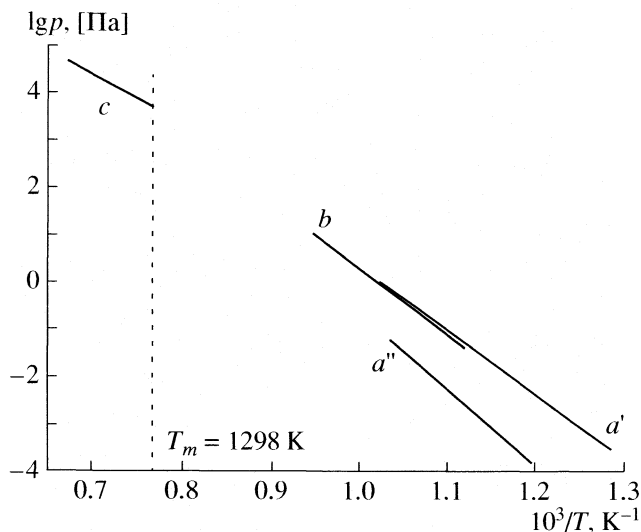


Рис. 2. Температурные зависимости давления молекул насыщенного пара над LuBr_3 ; a' – наши данные (мономеры); a'' – наши данные (димеры); b [10] и c [9] – общее давление пара.

Термодинамика сублимации. Парциальные давления молекул в паре рассчитывались по стандартной масс-спектрометрической методике с ионизацией электронным ударом по соотношению

$$p_i = k T I_i / \sigma_i^{\text{mol}}, \quad (2)$$

где k – константа чувствительности прибора (определена в отдельном эксперименте при испарении серебра), T – температура ячейки, σ_i^{mol} – полное сечение ионизации i -й молекулы при рабочей энергии ионизирующих электронов (рассчитано на основе сечений ионизации атомов σ^{at} [14] по выражению $\sigma^{\text{mol}} = 0.75 \sum_j \sigma_j^{\text{at}}$ [15]), I_i – полный ионный ток всех типов ионов, образующихся из молекулы i .

Температурные зависимости давления p (Па) насыщенного пара моно- и димерных молекул аппроксимированы уравнениями:

$$\lg p(\text{LuBr}_3) = (-13.569 \pm 0.107) \times 10^3/T + (13.900 \pm 0.121), \quad 791 - 953 \text{ K}, \quad (3)$$

$$\lg p(\text{Lu}_2\text{Br}_6) = (-16.112 \pm 0.235) \times 10^3/T + (15.444 \pm 0.260), \quad 846 - 953 \text{ K}. \quad (4)$$

Со знаком \pm дано стандартное отклонение.

На рис. 2 парциальные давления молекул насыщенного пара над трибромидом лютеция приведены вместе с общим давлением пара [9, 10]. Видно, что экспериментальные данные, полученные в достаточно широком интервале температур, хорошо соответствуют друг другу. Мольная доля димерных молекул в исследованном нами

интервале температур изменяется от 2 до 7%, а мольная доля три- и тетрамеров (на рис. 2 не показаны) не превышает ~ 0.03 и $\sim 0.01\%$ соответственно.

Энтальпии сублимации трибромида лютеция в виде моно- и димерных молекул определены на основе температурных зависимостей парциальных давлений компонентов насыщенного пара с использованием методики обработки экспериментальных данных по II и III законам термодинамики. Необходимые для вычислений термодинамические функции LuBr_3 в конденсированном состоянии рассчитаны Г.А. Бергманом (ОИВТ РАН) [16]. Термодинамические функции LuBr_3 в газообразном состоянии рассчитаны нами в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор”. В расчетах использованы молекулярные постоянные, рекомендованные авторами [1] на основе анализа имеющихся результатов экспериментальных и теоретических исследований. Функции для димерных молекул Lu_2Br_6 были оценены сравнительным методом исходя из усредненного соотношения функций моно- и димеров трибромидов лантана и диспрозия¹, рассчитанных по молекулярным параметрам Ковача [17], в предположении постоянства указанного соотношения в лантанидной серии. Использованные функции приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ аппроксимированы полиномом вида [15]

$$\Phi^\circ(T), \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1} = a + b \ln x + c \times 10^{-3} x^{-2} + (5) \\ + dx^{-1} + ex + fx^2 + gx^3 \quad (x = T \times 10^{-4}),$$

параметры которого приведены в табл. 3.

Результаты обработки всей совокупности экспериментальных данных по давлению насыщенного пара, включая литературные, по методикам II и III законов термодинамики на основе единого набора термодинамических функций представлены в табл. 4. Оригинальные данные работ [9, 10], в которых определено общее давление пара, скорректированы нами на парциальные давления мономерных молекул с учетом состава пара на основе отношения $p(\text{LuBr}_3)/p(\text{Lu}_2\text{Br}_6)$ по результатам настоящего исследования. Для пересчета результатов [9], представляющих давление пара над жидким LuBr_3 , значения $p(\text{LuBr}_3)/p(\text{Lu}_2\text{Br}_6)$ были экстраполированы к температурам выше точки плавления ($T_m = 1298 \text{ K}$) с учетом энтальпии плавления $\Delta_m H^\circ(\text{LuBr}_3) = 60 \text{ кДж моль}^{-1}$ [16].

Как видно из табл. 4, величины энтальпии сублимации в виде мономерных молекул, рассчитанные по II и III законам на основе измерений давления пара, выполненных разными авторами, вполне удовлетворительно согласуются друг с другом.

¹ Различие в отношениях Φ° -потенциалов составило $\sim 1\%$ в широком интервале температур.

Таблица 3. Значения параметров полинома (5)

| Соединение | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>-c</i> | <i>d</i> | <i>e</i> | <i>-f</i> | <i>g</i> |
|--|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|
| LuBr ₃ | 582.384 | 81.5300 | 0.922285 | 0.473940 | 20.7695 | 60.5469 | 85.9942 |
| Lu ₂ Br ₆ | 1066.06 | 177.07 | 1.91511 | 1.08499 | 52.8546 | 145.212 | 201.253 |
| LuBr ₄ ⁻ | 698.285 | 106.566 | 1.10030 | 0.637100 | 19.8434 | 58.6576 | 84.4993 |
| Lu ₂ Br ₇ ⁻ | 1165.24 | 200.040 | 2.25532 | 1.28785 | 77.2338 | 204.541 | 279.748 |

Таблица 4. Энтальпии (кДж моль⁻¹) и энтропии (Дж моль⁻¹ К⁻¹) сублимации LuBr₃ в виде мономеров и димеров и энтальпии ионно-молекулярных реакций (*T*_{ср} – средняя гармоническая температура)

| Δ <i>T</i> , К | <i>N</i> | <i>T</i> _{ср} | II закон | | | III закон | Ссылка |
|---|----------|------------------------|---|---|---|---|--------------------|
| | | | Δ _s <i>H</i> ^o (<i>T</i> _{ср}) | Δ _s <i>S</i> ^o (<i>T</i> _{ср}) | Δ _s <i>H</i> ^o (298.15) | Δ _s <i>H</i> ^o (298.15) | |
| LuBr ₃ (кр) = LuBr ₃ | | | | | | | |
| 791–953 | 43 | 884 | 259.8 ± 2.0 | 170.4 ± 2.0 | 273.6 ± 2.0 | 275.9 ± 12.0 | Данная работа [10] |
| 903–1038 | 110 | 966 | 268.8 ± 9.0 | 178.8 ± 9.0 | 285.2 ± 9.0 | 276.8 ± 12.0 | |
| 1305–1468 | | 1382 | 265.1 ± 9.0 | 174.0 ± 9.0 | 281.5 ± 9.0 | 277.5 ± 12.0 | [10] |
| | | | 187.8 ± 11.0 | 119.5 ± 11.0 | 280.8 ± 11.0 | 267.5 ± 12.0 | [9] |
| 794–1073 | | 907 | 171.2 ± 11.0 | 103.9 ± 11.0 | 264.2 ± 11.0 | 272.4 ± 12.0 | [9] |
| | | | 260 ± 2 | | 274 ± 3 | 276 ± 3 | [11] |
| 2LuBr ₃ (кр) = Lu ₂ Br ₆ | | | | | | | |
| 846–953 | 12 | 905 | 308 ± 5 | 200 ± 5 | 327 ± 5 | 354 ± 40 | Данная работа [11] |
| 794–1073 | | 907 | 313 ± 22 | | 331 ± 22 | 326 ± 20 | |
| LuBr ₃ + LaBr ₄ ⁻ = LuBr ₄ ⁻ + LaBr ₃ | | | | | | | |
| 944–1011 | 5 | 973 | -13.9 ± 14.4 | | -13.9 ± 14.4 | -25.9 ± 5.0 | Данная работа |
| Lu ₂ Br ₇ ⁻ = LuBr ₄ ⁻ + LuBr ₃ (кр) | | | | | | | |
| 913–1108 | 32 | 997 | -78.4 ± 10.0 | | -82.2 ± 10.0 | -70.5 ± 35.0 | Данная работа |

Примечание. Для величин, рассчитанных по II закону, со знаком “±” приведено стандартное отклонение, по III закону – предельная погрешность, учитывающая статистическую погрешность и систематические погрешности в температуре, давлении и функциях приведенной энергии Гиббса. В интервале 1305–1468 К при *T*_{ср} по II закону приведены энтальпии и энтропии испарения. Первая строка данных [9] и [10] – расчет по оригинальным значениям общего давления насыщенного пара, вторая строка – расчет по парциальному давлению мономеров LuBr₃, полученному в [9] и [10] с учетом соотношения мономеров и димеров, определенного в данной работе.

Более детальный анализ результатов основан на выявлении температурного хода рассчитанных по III закону энтальпий сублимации и на сравнении энтропий сублимации, определенных экспериментально по III закону и вычисленных теоретически. Результаты такого анализа представлены на рис. 3. Видно, что подобный подход свидетельствует о высокой надежности результатов настоящего исследования – наблюдается наименьший температурный ход величины Δ_s*H*^o(298.15) и наименьшее различие экспериментальной и теоретически рассчитанной энтропий сублимации.

Отметим, что уточнение результатов [9, 10] благодаря учету доли димерных молекул в паре приводит к лучшему взаимному согласию всей совокупности величин энтальпий сублимации. Для димерных молекул энтальпии и энтропии сублимации, рассчитанные по II и III законам, удовле-

творительно согласуются друг с другом. Формально наши величины энтальпии сублимации находятся в хорошем согласии с данными [11]. Однако, к сожалению, авторы [11] не приводят ни самих экспериментальных данных по давлению пара, ни использованных в расчетах термодинамических функций, ни исходных для их расчета молекулярных параметров, что не позволяет сделать каких-либо определенных выводов ни о наблюдающемся согласии, ни о надежности приведенных величин. Более того, в случае димеров вызывает недоумение то обстоятельство, что при близости полученных величин Δ_s*H*^o(*T*_{ср}) и при существенно меньшем значении Δ_s*H*^o(298.15), определенном в [11] по третьему закону, из масс-спектра, приведенного авторами [11], противоречиво вытекает, что доля димерных молекул в ~5(!) раз меньше, чем установлено нами.

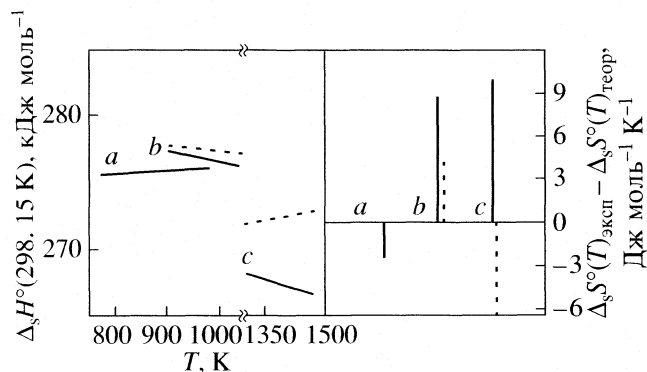


Рис. 3. Результаты анализа температурного хода в величинах $\Delta_f H^\circ(\text{LuBr}_3, 298.15)$ и разности $\Delta_f S^\circ(\text{LuBr}_3, T)_{\text{эксп}} - \Delta_f S^\circ(\text{LuBr}_3, T)_{\text{теор}}$: *a* – наши данные, *b* – [10], *c* – [9]. Результаты расчетов с использованием оригинальных данных по общему давлению пара в работах [9, 10] и пересчитанных с учетом вклада димерных молекул приведены в виде сплошных и пунктирных линий соответственно.

Ограниченное число измерений для тримерных (8.0×10^{-5} , 1.6×10^{-3} и 3.3×10^{-3} Па при $T = 953$, 1002 и 1021 К соответственно) и тетрамерных (2.1×10^{-3} Па при $T = 1082$ К) молекул не позволяет провести обработку результатов по II закону термодинамики. Для этих молекул проведена оценка энтальпий сублимации по III закону с использованием термодинамических функций Lu_3Br_9 и $\text{Lu}_4\text{Br}_{12}$ в газообразном состоянии, оцененных на основе метода аддитивности с введением эмпирической поправки [18]. Полученные значения $\Delta_f H^\circ(298.15)$ составили 449 ± 50 и 515 ± 50 кДж/моль для три- и тетрамеров соответственно.

Энтальпии образования молекул $\text{Lu}_n\text{Br}_{3n}$. На основе определенных в настоящей работе энтальпий сублимации трибромида лютеция в виде молекул $\text{Lu}_n\text{Br}_{3n}$ ($n = 1-4$) с привлечением значения энтальпии образования трибромида лютеция в кристаллическом состоянии $\Delta_f H^\circ(\text{LuBr}_3, \text{кр}, 298.15 \text{ K}) = -814 \pm 10$ кДж/моль [19] получаем энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ газообразных молекул моно-, ди-, три- и тетрамеров, равные -538 ± 15 , -1274 ± 40 , -1993 ± 50 и -2741 ± 50 кДж/моль соответственно.

Фрагментация молекул LuBr_3 при электронном ударе. Представляет интерес провести сопоставление степени фрагментации при электронном ударе молекул LuBr_3 в двух режимах сублимации. Вероятность обнаружения различий может быть предсказана из следующих представлений. Адмолекула на поверхности сублимирующего кристалла находится в электрическом поле избыточного поверхностного заряда, сосредоточенного на ступенях испарения (см., например, 20–22)], и в силу этого поляризована в той или иной степени. Ранее нами была обнаружена корреляция между температурными зависимостями степени

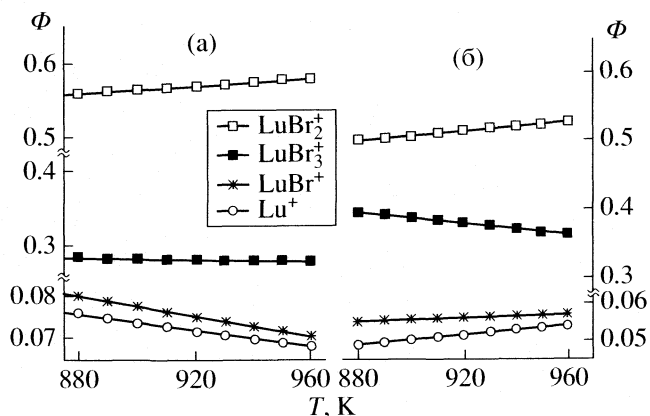


Рис. 4. Температурные зависимости относительных парциальных сечений ионизации Φ молекул LuBr_3 при электронном ударе в режимах сублимации Кнудсена (а) и Ленгмюра (б).

фрагментации молекул галогенидов щелочных металлов и напряженности поля поверхностного заряда дефектно-примесной природы [23, 24] и сделан вывод о том, что молекулы, сублимирующие с открытой поверхности ионного кристалла, могут обладать “сверхтепловым” колебательно-вращательным возбуждением.

В основе этого эффекта лежит преобразование энергии Штарка, обусловленной появлением у адмолекулы индуцированного дипольного момента, в энергию колебательного и/или вращательного возбуждения сублимирующей молекулы по мере того, как она покидает сферу влияния поля поверхностного заряда. К сожалению, для кристаллов LnX_3 данные о термодинамических свойствах индивидуальных точечных дефектов в литературе отсутствуют, и подобный анализ можно провести лишь на качественном уровне. В роли анализируемой величины удобно рассмотреть относительные парциальные сечения ионизации Φ , которые представляют собой отношение тока ионов данного вида к суммарному току всех ионов, образованных из рассматриваемых молекул при взаимодействии электронного пучка с молекулярным пучком.

Температурные зависимости Φ для однозарядных ионов, рассчитанные для режимов Кнудсена и Ленгмюра, показаны на рис. 4. Видно, что, действительно, данные величины отличаются и демонстрируют некоторые различия в температурном ходе. В частности, для ионов LuBr_2^+ относительные парциальные сечения ионизации несколько ниже для режима Ленгмюра. Это снижение сопровождается, как видно из рис. 4, увеличением эффективности образования при электронном ударе молекулярных ионов LuBr_3^+ . Согласно нашей интерпретации, оно обусловлено ростом колебательного

возбуждения молекул, сублимирующих с открытой поверхности монокристалла, под влиянием поля поверхностного заряда: в результате заселения более высоко расположенных колебательных уровней молекулы благодаря ангармоничности колебаний должна увеличиваться вероятность франк-кондоновских переходов, приводящих к образованию устойчивых молекулярных ионов. Однако с увеличением температуры, по-видимому, относительное избыточное колебательное возбуждение уменьшается, что приводит к заметному падению величины Φ для молекулярных ионов. В то же время для режима Ленгмюра наблюдаются уменьшение и разнонаправленный с режимом Кнудсена температурный ход величин Φ для ионов Lu^+ и LuBr^+ , которые, по всей вероятности, образуются через электронно-возбужденные состояния ионов LuBr_3^+ [25].

Относительные концентрации молекул димеров и мономеров. Масс-спектр, зарегистрированный в режиме сублимации Ленгмюра, свидетельствует о том, что димерные молекулы Lu_2Br_6 также присутствуют в сублимационном потоке с открытой поверхности монокристалла LuBr_3 . Энергии активации сублимации кристалла трибромида лютеция в виде мономеров и димеров определялись по коэффициентам регрессии зависимостей $\lg(\sum_j I_j T / a_j \gamma_j) - 1/T$ ($j: \text{Lu}^+, \text{LuBr}^+, \text{LuBr}_2^+, \text{LuBr}_3^+, \text{Lu}^{++}, \text{LuBr}^{++}$ и LuBr_2^{++}) и $\lg I_{\text{Lu}_2\text{Br}_6} T - 1/T$ и составили: $E_s(\text{LuBr}_3, 918 \text{ K}) = 299 \pm 3 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $E_s(\text{Lu}_2\text{Br}_6, 938 \text{ K}) = 342 \pm 15 \text{ кДж моль}^{-1}$. В отличие от ранее исследованного трибромид лантана [8], для которого энтальпия и энергия активации сублимации были одинаковы в пределах погрешности, для LuBr_3 энергии активации сублимации и мономеров, и димеров оказались выше соответствующих энтальпий сублимации. Это различие можно объяснить некоторым изменением структуры кинков (изломов ступеней испарения) на поверхности трибромид лютеция в разных режимах сублимации. Однако следует иметь в виду, что в режиме Ленгмюра энергетические характеристики сублимации представляют собой “кажущиеся” параметры. “Истинное” значение энергии активации сублимации можно получить, если температурная зависимость коэффициента сублимации α_s пренебрежимо мала. В свою очередь, величина α_s определяется рядом факторов, отражающих, прежде всего, структурные и электрические свойства поверхности ионного кристалла [24].

В рамках использованного метода не представляется возможным определить абсолютные значения α_s для мономеров и димеров. Тем не менее, легко проанализировать относительное изменение коэффициентов сублимации из сравне-

ния отношения потоков молекул. Так, отношение потоков $j(\text{Lu}_2\text{Br}_6)/j(\text{LuBr}_3)$ с поверхности кристалла LuBr_3 в условиях Кнудсена и Ленгмюра при 1000 К составляет 7.07×10^{-2} и 1.77×10^{-2} соответственно, т.е. доля сублимирующих молекул димеров уменьшается в ~ 4 раза при переходе от динамически равновесных условий сублимации к сублимации с открытой поверхности. Иными словами, этим фактором оценивается отношение коэффициентов сублимации для димеров $\alpha_s(\text{Lu}_2\text{Br}_6)$ и мономеров $\alpha_s(\text{LuBr}_3)$. Формальный анализ отношения коэффициентов сублимации димеров и мономеров может быть проведен в рамках квазитермодинамического подхода [26] на основе уравнения:

$$\frac{\alpha_s(\text{Lu}_2\text{Br}_6)}{\alpha_s(\text{LuBr}_3)} = \exp \{ - [\Delta_s H^*(\text{Lu}_2\text{Br}_6) - \Delta_s H^*(\text{LuBr}_3)] / RT - [\Delta_s H^\circ(\text{Lu}_2\text{Br}_6) - \Delta_s H^\circ(\text{LuBr}_3)] / RT + [\Delta_s S^*(\text{Lu}_2\text{Br}_6) - \Delta_s S^*(\text{LuBr}_3)] / R - [\Delta_s S^\circ(\text{Lu}_2\text{Br}_6) - \Delta_s S^\circ(\text{LuBr}_3)] / R \}. \quad (6)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, $\Delta_s H^*$ и $\Delta_s S^*$ – энтальпия и энтропия активации сублимации соответственно (в первом приближении величины E_a и $\Delta_s H^*$ рассматриваются как тождественные). Инкременты $\Delta_s H^\circ(\text{Lu}_2\text{Br}_6) - \Delta_s H^\circ(\text{LuBr}_3) = 48 \pm 5 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $\Delta_s H^*(\text{Lu}_2\text{Br}_6) - \Delta_s H^*(\text{LuBr}_3) = 43 \pm 15 \text{ кДж моль}^{-1}$ имеют близкие значения. С учетом погрешностей их разность можно принять равной нулю. Таким образом, различие $\alpha_s(\text{Lu}_2\text{Br}_6)$ и $\alpha_s(\text{LuBr}_3)$, как и в случае LaBr_3 , нельзя объяснить с энергетической точки зрения.

С точки зрения энтропийного фактора процесс сублимации может замедляться ($\Delta_s S^* < \Delta_s S^\circ$) по нескольким причинам: 1) медленная поверхностная диффузия молекул в положения десорбции; 2) заторможенное вращение молекул в адсорбированном состоянии на поверхности по сравнению со свободным вращением в газовой фазе; 3) различие в структуре молекул на поверхности кристалла и в газовой фазе [26]. Первая причина может быть следствием особенностей морфологического развития поверхности кристалла, а ключевыми параметрами, определяющими значение коэффициента сублимации, являются расстояние между ступенями испарения λ и среднее смещение частицы при поверхностной самодиффузии d [27, 28]:

$$\alpha_s = \frac{d}{\lambda} \text{th} \left(\frac{\lambda}{d} \right). \quad (7)$$

Кинетический параметр d определяется выражением [29]:

$$d = r \exp[(E_{\text{des}} - E_{\text{diff}}) / (2kT)], \quad (8)$$

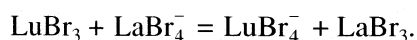
где r – среднее расстояние диффузионного прыжка, E_{diff} и E_{des} – энергии активации самодиффузии частицы на поверхностных террасах и десорбции с них соответственно. Определение параметров d и λ представляет собой сложную экспериментальную задачу с комбинированным использованием методов молекулярных пучков и электронной или атомно-силовой микроскопии, которая к настоящему времени реализована лишь для простейших кубических кристаллов (см., например, [30]). Для галогенидов лантанидов, насколько нам известно, подобная информация пока полностью отсутствует. Тем не менее, поскольку обсуждаются не абсолютные, а относительные скорости сублимации мономеров и димеров в режимах Кнудсена и Ленгмюра, уместными будут следующие рассуждения.

Ввиду того, что поверхностная диффузия адмолекул в режиме Ленгмюра происходит в электрическом поле поверхностного заряда кристалла, энергия активации диффузии будет в существенной степени зависеть от поляризуемости молекулы, которая, как показывают экспериментальные исследования [31], существенно больше для газообразных димеров по сравнению с мономерами. Резонно предположить, что и в случае адмолекул LnX_3 и Ln_2X_6 поляризуемость последних выше и, как следствие, для димеров выше и энергия активации поверхностной диффузии. Таким образом, поверхностная диффузия димеров замедляется в большей степени по сравнению с мономерами при переходе от режима сублимации Кнудсена к режиму Ленгмюра.

С точки зрения различия парциальных коэффициентов сублимации мономеров и димеров, важную роль могут играть вторая и третья из перечисленных выше причин. Существенное значение при рассмотрении этих факторов опять-таки может иметь влияние электрического поля поверхностного заряда, которое вызывает и заторможенность вращения, и искажения структуры адмолекул в результате поляризующего воздействия. Именно эти факторы могут служить причиной различия инкрементов энтропии димеров и мономеров в уравнении (6).

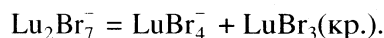
Ионная сублимация. В обоих режимах сублимации обнаружена термическая эмиссия отрицательных ионов² LuBr_4^- и Lu_2Br_7^- . В режиме Кнудсена в масс-спектре зарегистрированы также ионы Br^- , образующиеся преимущественно на внешней поверхности эффузионной ячейки, и на пределе чувствительности зарегистрированы ионы $\text{Lu}_3\text{Br}_{10}^-$. “Постороннее” происхождение

ионов Br^- [8] не позволяет использовать их при составлении ионно-молекулярных реакций для определения энтальпий образования отрицательных ионов, эмиттируемых непосредственно исследуемым веществом. Для этого нами выполнен дополнительный эксперимент с бинарной системой $\text{LaBr}_3\text{--LuBr}_3$ с целью определения константы равновесия газовой обменной реакции



В этой реакции ион LaBr_4^- выступает в роли “стандарта”, энтальпия образования которого $\Delta_f H^\circ(\text{LaBr}_4^-, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = -1105 \pm 14 \text{ кДж моль}^{-1}$ была нами надежно установлена ранее [8]. Результаты расчета энтальпии данной реакции приведены в табл. 4 (более подробно методика расчета энтальпии обменной реакции представлена, например, в [32]). На их основе получена величина $\Delta_f H^\circ(\text{LuBr}_4^-, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = -1085 \pm 23 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Для определения энтальпии образования ионов Lu_2Br_7^- изучена гетерофазная реакция



Энтальпии данной реакции, определенные по II и III законам термодинамики, сведены в табл. 4. Полученное на их основе значение энтальпии образования ионов Lu_2Br_7^- составило $\Delta_f H^\circ(\text{Lu}_2\text{Br}_7^-, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = -1829 \pm 40 \text{ кДж моль}^{-1}$. Используемые в расчетах термодинамические функции ионов LuBr_4^- , LaBr_4^- (рассчитаны нами в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” на основе молекулярных постоянных, полученных неэмпирическим расчетом строения, силовых полей и колебательных спектров ионов LnX_4^- [33, 34]) и Lu_2Br_7^- (оценены на основе метода аддитивности с введением эмпирической поправки [18]) задаются коэффициентами уравнения (5), приведенными в табл. 3. В расчетах использованы следующие литературные данные по энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К})$: -584 ± 10 (LaBr_3) [8, 19], -1105 ± 14 (LaBr_4^-) [34], $-904.4 \pm 1.5 \text{ кДж/моль}$ (LaBr_3 , кр.) [19].

Из зависимостей $\lg I(\text{LuBr}_4^-) - 1/T$ в режимах Кнудсена и Ленгмюра определены соответственно энтальпия и энергия активации сублимации ионов LuBr_4^- , которые составили: $\Delta_s H^\circ(\text{LuBr}_4^-, 1058 \text{ К}) = 260 \pm 17 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $E_s(\text{LuBr}_4^-, 1066 \text{ К}) = 318 \pm 23 \text{ кДж моль}^{-1}$. Таким образом, различие величин $\Delta_s H^\circ$ и E_s для ионов LuBr_4^- и молекул LuBr_3

² Здесь не принимается во внимание всегда наблюдаемая эмиссия положительных ионов щелочных металлов, присутствующих в препарате как примесь.

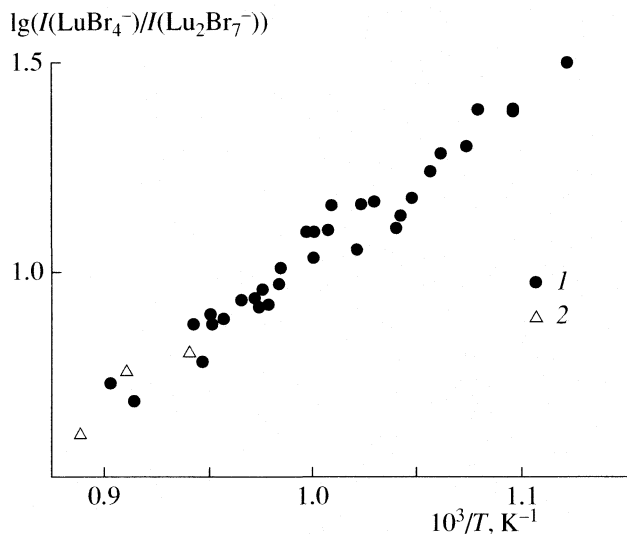
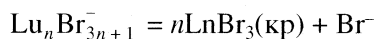


Рис. 5. Зависимости отношения токов ионов LuBr_4^- и Lu_2Br_7^- от обратной температуры в режимах сублимации Кнудсена (1) и Ленгмюра (2).

оказывается приблизительно одинаковым, что сходным образом отражает влияние структурной перестройки поверхности при переходе от условий ее динамического равновесия с насыщенным паром к условиям свободной сублимации.

Наше предшествующее исследование трибромида лантана [8] позволило сделать заключение, что изучение ионной сублимации с поверхности монокристалла с использованием вытягивающего электрода-коллиматора позволяет полностью избавиться от регистрации “посторонних” ионов. Тот факт, что в случае трибромида лютеция нами не зарегистрирован сигнал ионов Br^- при измерениях в режиме Ленгмюра, является, по сути, подтверждением данного заключения. Другой важный методический аспект связан с вопросом об установлении ионно-молекулярных равновесий вида



на открытой поверхности монокристалла. В качестве свидетельства в пользу установления равновесия может служить одинаковое отношение токов $I(\text{LuBr}_4^-)/I(\text{Lu}_2\text{Br}_7^-)$ при разных температурах в режимах равновесной и свободной сублимации. Подобный эффект имел место в случае с LaBr_3 [8]. В настоящем исследовании отношение $I(\text{LuBr}_4^-)/I(\text{Lu}_2\text{Br}_7^-)$ также можно считать неизменным при переходе от режима Кнудсена к режиму Ленгмюра (рис. 5). Здесь лишь следует заметить, что в режиме Ленгмюра токи эмиттируемых ионов были заметно слабее, чем в режиме

Кнудсена, и поэтому нами выполнено лишь три измерения указанного отношения при температурах, которые уже превышают предел по давлению (10 Па) для эффузионных измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32496).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kovács A., Konings R.G.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2004. V. 33. P. 377.
2. Oppermann H., Schmidt P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. B. 631. S. 1309.
3. Hargittai M. // Chem. Rev. 2000. V.100. P. 2233.
4. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by Gschneidner and G.N. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 2000.
5. Oczko G., Macalik L., Legendziewicz Ja., Hanuza J.J. // J. Alloys Comp. 2006. V. 380. P. 327.
6. Krämer K.W., Dorenbos P., Güdel H.U., van Eijk C.W.E. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 2773.
7. Markus T., Niemann U., Hilpert K. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 372.
8. Бутман М.Ф., Моталов В.Б., Кудин Л.С. и др. // Журн. физ. химии. 2008. В печати.
9. Махмадмуродов А., Темурова М., Шарипов А. // Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ-мат., хим. и геолог. наук. 1989. Т. 111. № 1. С. 39.
10. Brunetti B., Villani A.R., Piacente V., Scardala P. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 50. P. 1801.
11. Пелипец О.В., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И. и др. // Матер. II Международного симпозиума по высокотемпературной масс-спектрометрии, 7–10 июля 2003, Плёс, Россия / Под ред. Л.С. Кудина, М.Ф. Бутмана, А.А. Смирнова. Иваново: ИГХТУ, 2003. С. 172.
12. Гиричева Н.И., Чернова Е.В., Шлыков С.А., Краснов А.В. // Вестн. Иван. гос. ун-та. Биология. Химия. Физика. Математика. 2004. Вып. 3. С. 41.
13. Gilles P.W., Conard B.R., Sheldon R.I., Bennet J.E. // Thermodynamics of nuclear materials. Vienna: IAEA, 1975. V. 2. P. 499.
14. Mann J.B. // Recent Developments in Mass Spectrometry. Ed. by K. Ogata, T. Hayakawa. Tokyo: University of Tokyo Press, 1970. P. 814.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
16. База данных ИВТАНТЕРМО-2006.
17. Kovács A. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. P. 238.
18. Воробьев Д.Е., Кудин Л.С., Моталов В.Б. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1972.
19. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 178.
20. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Dabringhaus H. // Surf. Sci. 2001. V. 489. P. 83.
21. Dabringhaus H., Butman M.F. // J. Phys. Cond. Matter. 2003. V. 15. P. 5801.

22. Бутман М.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 3. С. 141.
23. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A. // Int. J. Mass Spectrom. 2000. V. 194. P. 55.
24. Butman M.F., Kudin L.S., Smirnov A.A., Munir Z.A. // Ibid. 2000. V. 202. P. 121.
25. Ruscic B., Goodman G.L., Berkowitz J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 5443.
26. Rosenblatt G.M. // Treatise on Solid State Chemistry. V. 6A. Surface I / Ed. by N.B. Hannay. N.Y.; L.: Plenum Press, 1976. P. 165.
27. Hirth J.P., Pound G.M. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1216.
28. Surek T., Pound G.M., Hirth J.P. // Ibid. 1971. V. 55. P. 5157.
29. Meyer H.J., Dabringhaus H. // Current Topics in Material Science. / Ed. by E. Kaldis. Amsterdam: North-Holland, 1978. V. 1. P. 47.
30. Schick M., Dabringhaus H., Wandelt K. // Surf. Sci. 2005. V. 592. P. 42.
31. Guella T., Miller T.M., Stockdale J.A.D. et al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94, № 10. P. 6857.
32. Кудин Л.С., Воробьев Д.Е., Моталов В.Б. // Неорг. материалы. 2005. Т. 41. № 12. С. 1510.
33. Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Милеев М.А. // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 3. С. 218.
34. Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Моталов В.Б. и др. // Журн. физ. химии. В печати.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОГРАНИЧЕНИЕ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

© 2008 г. В. Ф. Харламов

Орловский государственный технический университет

E-mail: kharl@ostu.ru

Поступила в редакцию 06.12.2006 г.

Получено имеющее универсальный характер соотношение, налагающее ограничение на кинетику каталитических реакций. Установлено выполнение этого соотношения в случае реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$, протекающей на поверхности Pd(111), а также в случае ряда других реакций.

Согласно экспериментальным результатам, полученным при изучении механизмов гетерогенных химических реакций, протекающих на границе твердых тел и газов, сечения химических превращений по ударному механизму Или–Ридила (ИР) могут быть пренебрежимо малы. В этом случае традиционно делается вывод о том, что реакция протекает по (альтернативному) механизму Ленгмюра–Хиншельвуда (ЛХ), т.е. используется доказательство от противного [1, 2]. Однако известны механизмы каталитических реакций, отличающиеся от моделей ИР и ЛХ [3–5]. Поэтому для определения механизма гетерогенной реакции необходимо использовать количественный критерий [4–6]. Протеканию каталитической реакции по механизму ЛХ соответствует выполнение условия:

$$\tau J_0 \theta_0^{-1} < 1,$$

где J_0 и θ_0 – скорость реакции и концентрация хемосорбированных молекул в стационарных условиях, τ – время релаксации при изменении степени покрытия поверхности после скачкообразного включения или выключения потока реагирующих на поверхности катализатора газообразных веществ [4–6]. Автору неизвестны экспериментальные результаты, подтверждающие выполнение этого условия.

Хемосорбция молекул газа на поверхности твердых тел осуществляется через преадсорбционное состояние (precursor state) – промежуточное состояние, обусловленное тем, что захваченные поверхностью молекулы газа теряют энергию поступательного и вращательного движений не мгновенно, а за время $\sim 10^{-11}$ с [7]. В случае протекания каталитической реакции на границе твердого тела и газовой смеси ($\sum_i M_i$) молекулы M_i , захваченные поверхностью в преадсорбционное состояние, переходят в одно из трех возможных

конкурирующих состояний в соответствии с условием:

$$q = q_1 + q_2 + q_3, \quad (1)$$

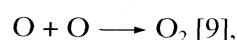
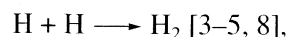
где q , q_1 , q_2 , q_3 – потоки молекул M_i , перешедших соответственно: q – из газовой среды в состояние преадсорбции, q_1 – из преадсорбционного состояния в газовую среду, q_2 – в состояние хемосорбции, q_3 – в состояние составной части молекулы продукта (или частицы промежуточного вещества) реакции.

Равенство (1) выполняется в произвольный момент времени вследствие того, что время жизни молекул в преадсорбционном состоянии на много порядков меньше характерного времени релаксации в адсорбционном слое. Поэтому условие (1) налагает ограничение на кинетику гетерогенного процесса подобно тому, как законы сохранения налагают ограничения на возможные ядерные реакции. Равенство (1) универсально, поскольку справедливо при взаимодействии произвольных газовых сред с поверхностью произвольных твердых тел (в том числе, когда $q_3 = 0$). Условие (1) можно рассматривать как закон природы применительно к гетерогенным процессам.

Энергия активации для химических превращений с участием молекул в преадсорбционном состоянии существенно меньше, чем потенциальный барьер для конкурирующих процессов образования молекул продукта в слое хемосорбированных частиц. Если описываемая условием (1) стадия гетерогенной химической реакции лимитирует образование продукта или молекулы продукта образуются непосредственно в этой стадии, тогда для скорости реакции получаем выражение

$$J = q_3 = q - q_1 - q_2. \quad (2)$$

Условие (2) выполняется при протекании гетерогенных реакций



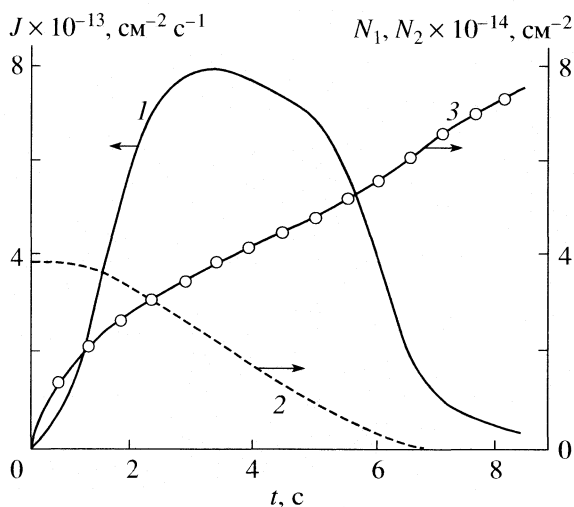
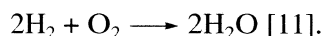
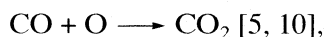
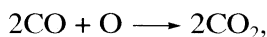


Рис. 1. Изменение во времени скорости образования CO_2 (1) и поверхностных концентраций атомов O (2) и молекул CO (3) на грани Pd (111), покрытой адсорбированным кислородом, под воздействием молекулярного пучка CO (температура поверхности 374 К) [1].



Покажем, что равенство (2) налагает ограничение на кинетику реакции



протекающей на поверхности Pd(111).

Используем результаты, полученные при взаимодействии потока молекул CO с кислородом, адсорбированным на грани Pd(111) (рис. 1) [1]. Пусть образование CO_2 происходит по механизму ЛХ:



где CO, CO_2 – молекулы газа, Z – центр адсорбции, (OZ), (COZ) – хемосорбированные частицы, ν – константа скорости реакции. Тогда скорость реакции равна $J = \nu N_1 N_2$, где N_1 , N_2 – концентрации хемосорбированных молекул CO и атомов O соответственно. С помощью кинетических кривых $J(t)$, $N_1(t)$, $N_2(t)$, представленных на рис. 1, в результате вычислений по формуле $\nu = J(N_1 N_2)^{-1}$ находим, что константа ν монотонно возрастает во времени (в десятки раз), принимая пренебрежимо малые значения на начальном участке кривой $\nu(t)$. Кроме того, с исключением времени t построена зависимость $J(n_1)$, где $n_1 = N_1 N_0^{-1}$ – степень покрытия поверхности хемосорбированными молекулами CO; N_0 – концентрация центров адсорбции, $N_0 = 8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [12]. Начальный участок кривой $J(n_1)$ подчиняется условию

($0 < n_1 < 0.33$): $J = 1.4 \times 10^{15} n_1^3$, $\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Следовательно, вероятность образования CO_2 при взаи-

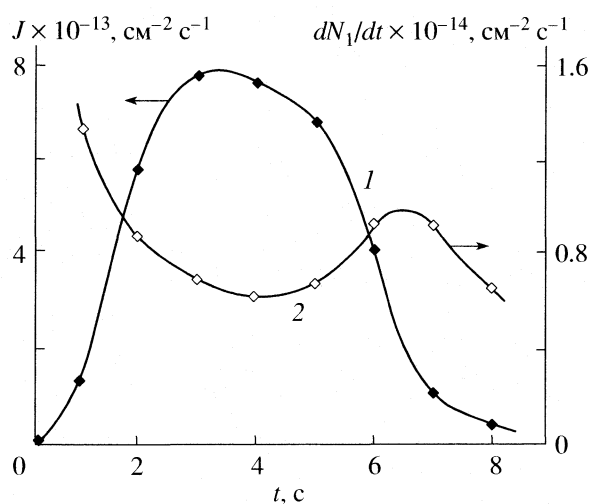
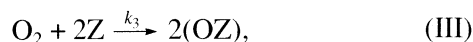
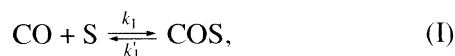


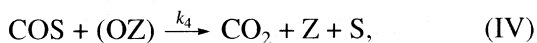
Рис. 2. Изменение во времени скорости образования CO_2 (1) и скорости изменения концентрации хемосорбированных молекул CO (2) на грани Pd (111), покрытой адсорбированным кислородом, под воздействием молекулярного пучка CO при 374 К. Сплошные кривые – эксперимент [1]. Точки – вычислено с помощью модели (3)–(6).

модействии хемосорбированной молекулы CO с хемосорбированным атомом кислорода пренебрежимо мала, механизм ЛХ не соответствует экспериментальным данным [1].

Наличие начального индукционного периода на кривой $J(t)$ (см. рис. 1) свидетельствует о том, что сечение реакции образования CO_2 по ударному механизму ИР пренебрежимо мало. Посредством дифференцирования кривой 3 на рис. 1 для разных моментов времени вычислены значения производной dN_1/dt . На интервале [0; 6с] скорость хемосорбции и скорость реакции изменяются антибатно, затем на зависимости от времени величины dN_1/dt появляется максимум (рис. 2). Вычислена также зависимость $s(n_1)$, где s – коэффициент прилипания молекул CO: $s = j^{-1}(J + dN_1/dt)$, j – поток молекул CO, сталкивающихся с поверхностью.

Установлено, что с ростом n_1 коэффициент s убывает существенно медленнее, чем в случае изученной в [12] адсорбции CO на свободной от кислорода грани Pd(111). Эти результаты означают, что захваченные покрытой кислородом поверхностью молекулы CO участвуют в конкурирующих переходах в три состояния: хемосорбции (COZ) и свободных молекул CO и (части) CO_2 . Поэтому механизм каталитической реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$ на грани Pd(111) имеет вид:





где S – поверхность, COS – молекула CO в состоянии физической адсорбции, k_1 – k_4 – константы скоростей реакций, $k_1 = j\sigma$; σ – сечение захвата CO в состояние физической адсорбции, m – число атомов металла, с которыми связана хемосорбированная молекула CO при разной степени покрытия поверхности: $m = 3$ ($0 < n_1 < 0.33$), $m = 2$ ($0.33 < n_1 < 0.5$), $m = 1$ ($0.5 < n_1 < 1$) [13, 14]. Стадия (I) – прилипание молекулы CO в состояние физической адсорбции, (II) – упрочнение связи, (III) – хемосорбция O₂, (IV) – образование CO₂ в результате взаимодействия физически адсорбированной молекулы CO с хемосорбированным атомом кислорода. Основанием для стадии (IV) служат результаты [5, 10], согласно которым образование CO₂ в каталитической реакции CO + O → CO₂ на платине происходит с участием частиц в преадсорбционном состоянии.

Кинетические уравнения, соответствующие реакциям (I)–(IV), имеют вид:

$$dn_s/dt = k_1 - k'_1 n_s - k_2 n_s g + k'_2 n_1 - k_4 n_s n_2, \quad (3)$$

$$dn_1/dt = k_2 n_s g - k'_2 n_1, \quad (4)$$

$$dn_2/dt = 2k_3 n^2 - k_4 n_s n_2,$$

где $n_2 = N_2 N_0^{-1}$, $n = 1 - n_1 - n_2$, $n_s = N_s N_0^{-1}$, N_s – концентрация молекул CO в состоянии физической адсорбции;

$$g = f(x_1) + r_1 f^2(x_2) + r_2 f(x_3), \quad (5)$$

$$x_1 = (1 - 3n_1)^3, \quad x_2 = 1 - 2n_1, \quad x_3 = 1 - n_1,$$

где r_1, r_2 – коэффициенты ($r_2 \ll r_1 \ll 1$); $f(x) = x$, если $x > 0$; $f(x) = 0$, если $x < 0$.

Зависимость $g(n_1)$ обусловлена сжатием элементарной хемосорбционной ячейки вследствие изменения характера хемосорбционной связи CO по мере заполнения поверхности при $n_1 = 0.33$ и 0.5 [14–16] (адсорбированный кислород хемосорбции CO не мешает в связи с тем, что атомы O расположены в междоузлиях, а молекулы CO расположены над поверхностью атомом углерода к ней [17]). Выражения (4), (5) соответствуют результатам [12], согласно которым коэффициент прилипания CO $s = j^{-1} dN_1/dt$ на свободной от кислорода поверхности Pd (111) равен 1 при $0 < n_1 \leq 0.3$ и затем с ростом степени покрытия поверхности быстро уменьшается при $n_1 \geq 0.3$.

Решена обратная кинетическая задача. С использованием модели (3)–(5) установлено, что для совпадения величин J и dN_1/dt , вычисленных по формулам: $J = k_4 n_s n_2 N_0$, $dN_1/dt = N_0 dn_1/dt$, с опытными данными на интервале [0; 8с] (см. рис. 2) необходимо, чтобы выполнялись условия:

$$k_1 = 0.185 \text{ с}^{-1}, \quad k_2 k_4^{-1} = 84.4, \quad k_2 r_1 k_4^{-1} = 3.43,$$

$$0.23 \leq k_2 r_2 k_4^{-1} \leq 0.45, \quad k'_2 = 0,$$

$$k_4 (k'_1)^{-1} \approx 10^2, \quad k_2 r_2 (k'_1)^{-1} \approx 10^2,$$

$$0 < n_1 < 0.5, \quad (6)$$

$$43 \leq k_4 (k'_1)^{-1} \leq 83, \quad 10 \leq k_2 r_2 (k'_1)^{-1} \leq 16,$$

$$0.5 < n_1 < 1.$$

Не случайный характер вычисленных параметров обусловлен тем, что одни и те же значения параметров соответствуют экспериментальным величинам $J(t), N_1(t), N_2(t)$, полученным независимыми техническими средствами (при этом выполняется условие $dN_2/dt = -J$). Зависимость параметров от степени покрытия поверхности обусловлена сжатием элементарной хемосорбционной ячейки вследствие изменения характера хемосорбционной связи молекул CO по мере заполнения поверхности [14–16], а также фазовыми превращениями в хемосорбционном слое (возникновением и распадом островков кислорода и образованием островков CO) [17, 18]. Учитывая соотношения между параметрами (6), примем: $k_2 \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $k_4 \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$, $k'_1 \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$. Полагая, что выполняются равенства $T = 374 \text{ К}$ [1], $k'_1 \approx 10^{12} \exp(-E/kT)$, с^{-1} , находим: $E \approx 0.3 \text{ эВ}$, что соответствует значению энергии связи физически адсорбированных частиц.

В случае протекания реакции по механизму ЛХ выполняется условие:

$$J + dN_1/dt = v_1(N_0 - N_1 - bN_2) - v'_1 N_1, \quad (7)$$

где v_1, v'_1 – константы скорости адсорбции и десорбции CO, b – коэффициент. Поскольку адсорбированный кислород слабо влияет на скорость адсорбции CO [17, 18], то $b \ll 1$. Используя значения величин N_1 , приведенные на рис. 1 (кривая 3), находим, что на интервале [1; 8с] величина $v_1(N_0 - N_1 - bN_2) - v'_1 N_1$ уменьшается более чем в 9 раз в связи с ростом N_1 . Однако это же уменьшение, вычисленное с помощью значений J и dN_1/dt , представленных на рис. 2, равно 2, т.е. равенство (7) не соответствует экспериментальным данным.

Дифференцируя кинетические кривые (1) и (2), приведенные на рис. 2, можно убедиться также в том, что не выполняется равенство, которое получается дифференцированием по времени выражения (7) (в том числе, если учитывать зависимость величин v_1 и v'_1 от степени покрытия поверхности). Например, при $t = 5.5 \text{ с}$ имеем: $dJ/dt = -2.7 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-2}$, $d^2 N_1/dt^2 = 2.5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-2}$,

$dN_1/dt = 7 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. С помощью выражения (7) и рис. 1 и 2 при $t = 5.5 \text{ с}$ находим: $v_1 \geq 0.43 \text{ с}^{-1}$. Поэтому производная по времени от правой части равенства (7) по меньшей мере на порядок больше, чем производная от левой части этого равенства. Следовательно, механизм ЛХ не соответствует экспериментальным данным [1].

Таким образом, выражения (3)–(6) описывают экспериментальные кривые [1]. Их форму (см. рис. 1 и 2) определяют: зависимость скорости хемосорбции от степени покрытия поверхности СО (выражения (4), (5)) и конкуренция процессов (II) и (IV). При этом хемосорбированные СО, блокируя процесс хемосорбции, способствуют образованию CO_2 , но не участвуют в химических превращениях (выполняется неравенство $k_2' \ll k_1$). Кинетику процесса определяет условие (2).

В исследованных нестационарными методами гетерогенных реакциях ($\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$, $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$) в образовании молекул продукта участвуют частицы газа в преадсорбционном состоянии [3–5, 8–11]. На основании этой установленной закономерности можно ожидать, что большинство других гетерогенных реакций также подчиняются условию $J = q - q_1 - q_2$.

Модели гетерогенных химических реакций должны правильно описывать адсорбцию молекул. Игнорирование промежуточных преадсорбционных состояний, в которых молекулы газа наиболее химически активны, необходимо обосновывать.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-08-00079).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Engel T., Ertl G. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 3. P. 1267.
2. Kiperman S.L., Gaidai N.A., Nekrasov N.V. et al. // Chem. Engin. Sci. 1999. V. 5. P. 4305.
3. Kharlamov V.F. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. № 1. P. 43.
4. Харламов В.Ф. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 6. С. 83.
5. Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 4. С. 497.
6. Харламов В.Ф., Харламов Ф.В. Тез. Докл. XVIII симпозиума “Современная химическая физика”. Черногоровка: изд-во ИПХФ РАН, 2006. С. 73.
7. Птушинский Ю.Г., Чуйков Б.А. // Поверхность. 1992. № 9. С. 5.
8. Харламов В.Ф., Крутовский Е.П., Ануфриев К.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 5. С. 23.
9. Харламов В.Ф., Ануфриев К.М. // Там же. 1999. Т. 25. № 15. С. 27.
10. Харламов В.Ф., Рогожина Т.С. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 632.
11. Харламов В.Ф., Рогожина Т.С. // Конденс. среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 2. С. 162.
12. Conrad H., Ertl G., Koch J., Latta E.E. // Surf. Sci. 1974. V. 43. № 2. P. 462.
13. Shigeishi R.A., King D.A. // Ibid. 1976. V. 58. № 2. P. 379.
14. Ertl G., Neumann M., Steit R.M. // Ibid. 1977. V. 64. № 2. P. 393.
15. McCabe R.W., Schmidt L.D. // Ibid. 1977. V. 66. № 1. P. 101.
16. Ertl G., Koch J. // Z. Naturforsch. 1970. B. 25a. № 12. S. 1906.
17. Conrad H., Ertl G., Küppers J. // Surf. Sci. 1978. V. 76. № 2. P. 323.
18. Gorodetskii V.V., Matveev A.V., Podgornov E.A., Zaera F. // Topics in Catalysis. 2005. V. 32. № 1–2. P. 17.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК [544.77+543.422.3]:547

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРИТ-ИОНА С СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И 1-НАФТИЛАМИНОМ В ВОДНЫХ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ

© 2008 г. О. И. Корнеева, Р. К. Чернова, С. Ю. Доронин

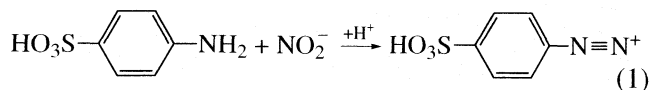
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: DoroninSU@mail.ru

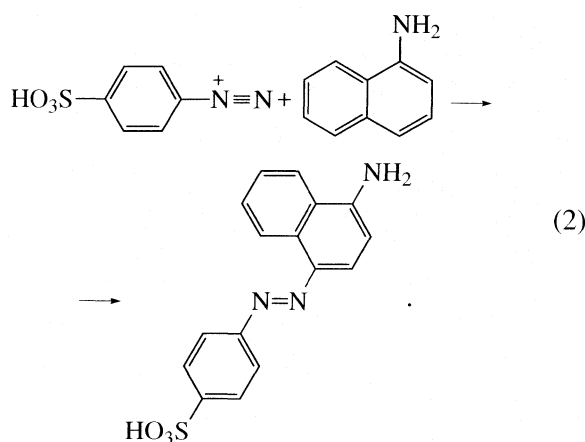
Поступила в редакцию 25.12.2006 г.

Постадийно изучена кинетика реакции нитрит-иона с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином в водной и мицеллярной (додецилсульфат натрия) средах. Показано, что стадия диазотирования сульфаниловой кислоты нитрит-ионом протекает практически мгновенно. Установлено, что мицеллы анионных ПАВ не оказывают влияния на ее скорость. Сделан вывод, что рассчитанные значения эффективных констант скоростей и энергии активации реакции азосочетания синтезированного сульфобензидиазония с 1-нафтиламином свидетельствуют о замедлении реакции при переходе из водной в мицеллярную среду. Интерпретирована роль мицелл додецилсульфата натрия как сепаратора реагирующих компонентов.

Реакции диазотирования и последующего азосочетания широко применяются при крашении и в аналитической химии [1, 2]. Одной из наиболее известных фотометрических реакций на нитрит-ионы является реакция Грисса, основанная на диазотировании сульфаниловой кислоты (СК)



и последующем азосочетании с 1-нафтиламином (1-НА)



Указанная реакция положена в основу практически всех стандартных методик определения нитритов в различных объектах (ГОСТ 4192-82, ГОСТ 23268.8-78, ГОСТ 8558.1-78, МУК 4.4.1.010-93, МУ 5048-89, ISO № 6635). Однако эта реакция имеет ряд недостатков: растворы образующегося

азокрасителя недостаточно устойчивы во времени, на конечный результат влияет порядок смешивания реагентов (в разных методиках разный), чувствительность реакции оставляет желать лучшего. В связи с этим реакцию Грисса неоднократно пытались усовершенствовать, варьируя условия ее проведения и способы приготовления реагентов. Так, предлагалось исходные реактанты готовить в виде смеси сухих веществ, включающих виннокаменную кислоту, или в виде соляно-или ацетатно-кислых растворов. Это либо смесь растворов исходных реагентов, либо исходных растворы СК и 1-НА, которые приливаются к анализируемой пробе последовательно [3]. Однако принципиально новых результатов достигнуто не было.

Кинетика и механизм реакции, особенно в мицеллярных нанореакторах на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ), практически не исследовались. Тем не менее на физико-химические параметры реакций с участием органических реактантов оказывают существенное влияние мицеллы ПАВ. Возможны явления мицеллярного катализа [4], изменяется степень агрегации частиц, наблюдается образование ионных пар и др.

В настоящей работе исследовано влияние мицелл анионных ПАВ (аПАВ) на кинетические параметры реакции Грисса и высказаны соображения о природе наблюдаемых явлений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и реагенты. Для приготовления растворов применяли СК и 1-НА, дважды перекристаллизованные соответственно из воды и петро-

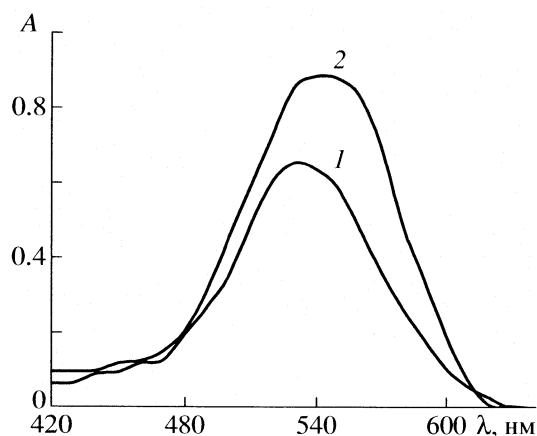


Рис. 1. Электронные спектры поглощения системы NaNO_2 – СК – 1-НА в водной (1) и мицеллярной (2) средах $c_{\text{NaNO}_2} = 2 \times 10^{-5}$ М.

лейного эфира. Исходные 5×10^{-2} М растворы СК, 1-НА готовили по точной навеске; 1-НА растворяли в 0.1 М растворе HCl, СК – в дистиллированной воде. Исходный 1×10^{-1} М раствор NaNO_2 (“х.ч.”) готовили по точной навеске соли, предварительно дважды перекристаллизованной из горячей дистиллированной воды и высушенной при 110–120°C [5]. Рабочие растворы реагентов 5×10^{-5} – 1×10^{-3} М получали разбавлением исходных дистиллированной водой непосредственно перед экспериментом. В качестве аПАВ применяли додецилсульфат натрия (ДДС) с содержанием основного вещества >98%. Исходный 1×10^{-1} М раствор ДДС готовили по точной навеске, растворяя в дистиллированной воде при нагревании.

Ацетатно-аммиачные (pH 3.0–9.0), цитратные буферные растворы (pH 1.2–6.0) готовили согласно [6]. Для этого применяли HCl, уксусную кислоту и аммиак (“х.ч.”). Кислотность контролировали на pH-метре “pH-121” со стеклянным электродом.

Расчет константы диссоциации сопряженной кислоты 1-НА проводили согласно [7].

Тетрафторборат 4-сульфофенилдиазония (СД) синтезировали по методике [8, 9]. Фтороборную кислоту готовили путем медленного растворения при охлаждении 20.95 г (0.338 моль) борной кислоты в ~60 мл 40–48%-ной (1.320 моль) фтороводородной кислоты [9]:



Смешивание реагентов проводили в пластиковом стакане, поддерживали температуру не выше 5°C. Для синтеза СД смесь 9.55 г (0.0551 моль) СК в 41 мл 33.35% (0.1560 моль) фтороборной кислоты охлаждали на ледяной бане при интенсивном перемешивании. Затем медленно добавляли рас-

твор 4.28 г (0.0615 моль) нитрита натрия в 8.50 мл воды. Диазосоставляющую переносили в воронку Бюхнера. Промывали дважды этиловым спиртом и дважды диэтиловым эфиром (по 100 мл). Выход составил 13.80 г (0.050 моль) – 92% от теоретически рассчитанного.

Полученную СД идентифицировали спектрофотометрически [10] и элементным анализом. Исходный раствор СД ($c = 1 \times 10^{-3}$ М) готовили растворением 1.36×10^{-2} г препарата в 50 мл дистиллированной воды с добавлением 0.2 мл концентрированной соляной кислоты.

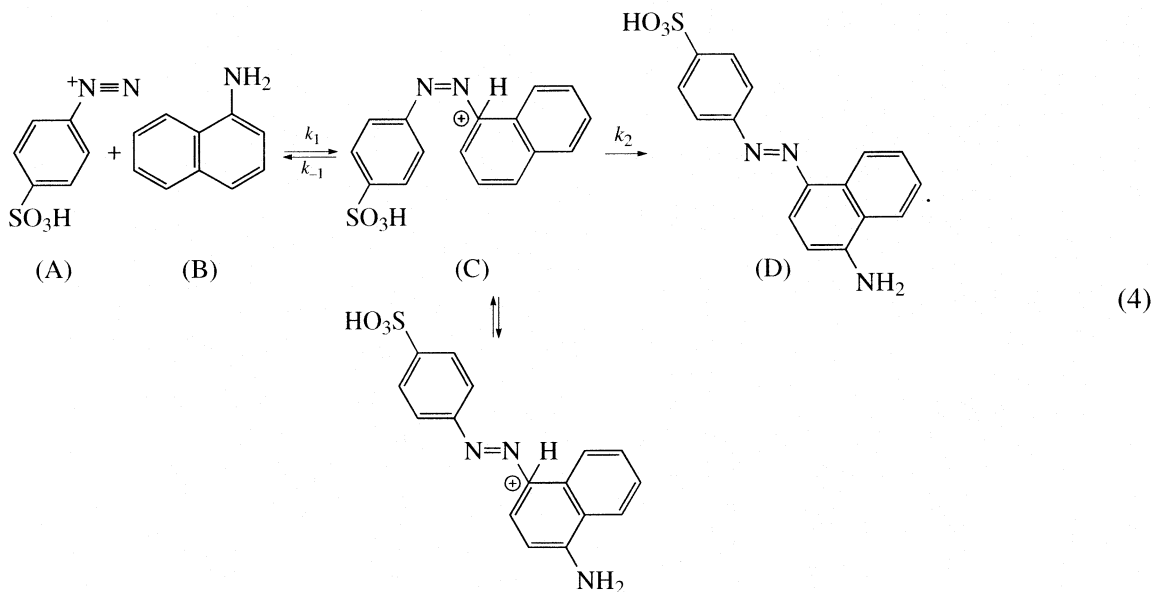
Электронные спектры поглощения и кинетические зависимости регистрировали на спектрофотометре СФ-46. Все кинетические исследования проводили при постоянной температуре (17°C, 25°C, 32°C), используя термостатируемую ячейку для кюветы, подключенную к термостату УТ-2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффект мицеллярного катализа оценен по величинам констант скорости реакции Грисса в водной и мицеллярной (ДДС) средах. Оптимальными условиями проведения реакции Грисса в мицеллярной среде ДДС явились: pH 3, $c_{\text{ДДС}} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) 2×10^{-3} моль/л), $c_{\text{СК}} = c_{\text{1-НА}} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, время экспозиции растворов 25–30 мин (рис. 1).

Проводилось постадийное изучение скорости реакции диазотирования СК и азосочетания СК и 1-НА. При взаимодействии СК с NO_2^- (pH 1–3) в электронных спектрах поглощения независимо от присутствия ДДС фиксируется образование 4-сульфофенилдиазония с максимумом поглощения при 270 нм (рис. 2). При этом оптимальным для проведения реакции является pH 2. Диазотирование СК протекает практически мгновенно и в мицеллярной среде ДДС не происходит видимого изменения скорости образования соли диазония по сравнению с водной средой. Таким образом, наличие мицелл анионного ПАВ практически не оказывает влияния на стадию образования соли диазония при взаимодействии СК с NO_2^- .

Для изучения влияния ДДС на скорость реакции азосочетания нами был синтезирован тетрафторборат 4-сульфофенилдиазония (СД) [9]. Азосочетание СД с 1-НА относится к реакциям электрофильного замещения и протекает через стадию образования σ -комплекса (С) [11]:



Согласно [11] скорость образования 4-(α -нафтиламино)-4'-сульфоазобензола определяется концентрацией промежуточного σ -комплекса (C (4)):

$$d[D]/dt = k_2[C], \quad (5)$$

где $d[D]/dt$ – скорость реакции азосочетания, k_2 – константа скорости образования азосоединения, $[C]$ – равновесная концентрация σ -комплекса.

Скорость образования σ -комплекса может быть представлена как

$$d[C]/dt = k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C], \quad (6)$$

где $[A]$ и $[B]$ – равновесные концентрации СД и 1-НА соответственно.

Согласно методу Боденштейна, выражение (6) можно приравнять к нулю и выразить равновесную концентрацию σ -комплекса:

$$[C] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A][B]. \quad (7)$$

Из подстановки выражения (7) в уравнение (5):

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A][B] \quad (8)$$

следует, что скорость реакции азосочетания определяется соотношением констант скоростей ее отдельных стадий, а также равновесными концентрациями реагирующих веществ. Отношение констант отдельных стадий реакции можно обозначить как:

$$k = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2),$$

где k – эффективная константа скорости.

Ранее указывалось, что 1-НА в кислых средах подвергается протонированию [12]. Поскольку в реакцию азосочетания вступает только непротонированная форма реагента [12–14], протонирование является конкурирующим процессом. Согласно закону действующих масс константа диссоциации протонированной формы

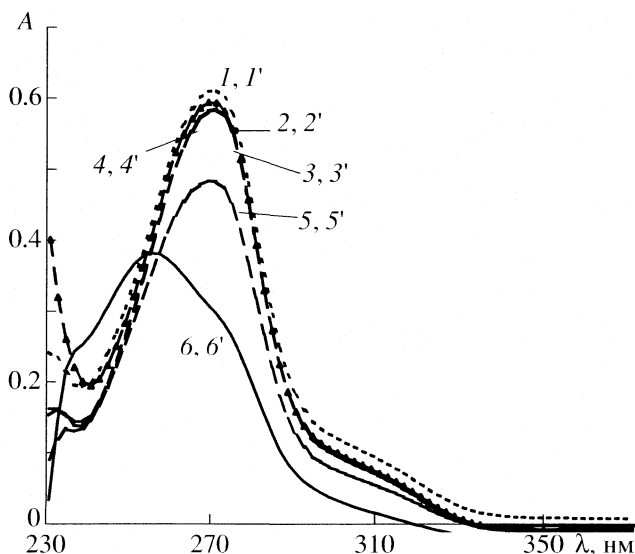
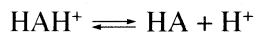


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соли диазония в зависимости от pH; 1–6 – $c_{\text{СК}} = c_{\text{NaNO}_2} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, 1'–6' – $c_{\text{ДДС}} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, pH цитратных буферных растворов: 1.2 (1), 1.8 (2), 2.2 (3), 2.8 (4), 3.2 (5), 4.0 (6).

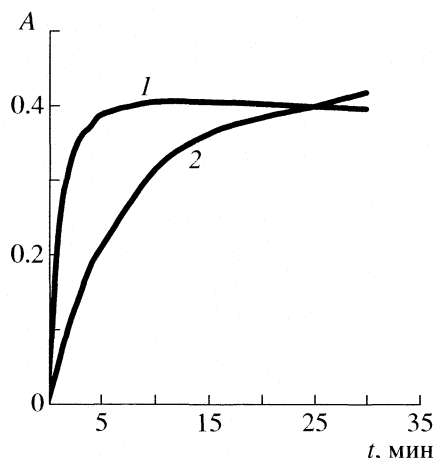


Рис. 3. Кинетические кривые образования азосоединения в водной (1) и мицеллярной (2) средах; $c_{\text{СД}} = 1 \times 10^{-5}$ М, $c_{1\text{-НА}} = 2 \times 10^{-5}$ М, рН 3, $c_{\text{ДДС}} = 5 \times 10^{-3}$ М, $t = 25^\circ\text{C}$.

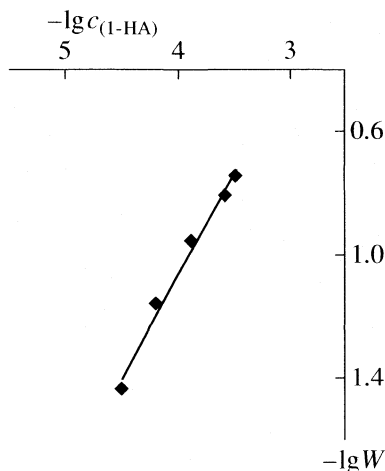


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости реакции от логарифма концентрации 1-НА (водная среда, 25°C); $y = 0.68x + 1.99$.

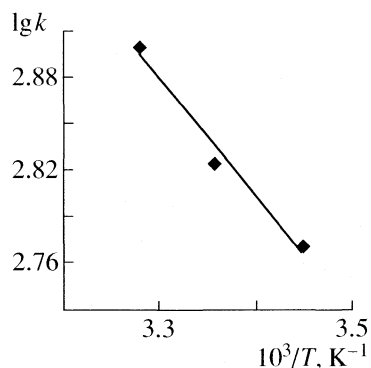


Рис. 5. Зависимость $\lg k - 1/T$ (водная среда, $c_{1\text{-НА}} = 1 \times 10^{-6}$ М, $c_{\text{СД}} = 5 \times 10^{-5}$ М, рН 3); $y = -0.7576x + 5.3775$.

может быть представлена в виде

$$k_a = [\text{НА}][\text{H}^+]/[\text{НАН}^+].$$

Выразим общую концентрацию 1-НА (b_i) как сумму концентраций протонированной $[\text{В}]_{\text{прот}}$ и непротонированной $[\text{В}]$ форм реагента: $b_i = [\text{В}] + [\text{В}]_{\text{прот}}$.

Значение k_a можно записать следующим образом:

$$k_a = [\text{В}][\text{H}^+]/[\text{В}]_{\text{прот}},$$

равновесная концентрация протонированной формы будет соответственно

$$[\text{В}]_{\text{прот}} = [\text{В}][\text{H}^+]/k_a.$$

Тогда:

$$b_i = [\text{В}] + \frac{[\text{В}][\text{H}^+]}{k_a} = \frac{[\text{В}]k_a + [\text{В}][\text{H}^+]}{k_a}, \quad (9)$$

$$b_i k_a = [\text{В}]k_a + [\text{В}][\text{H}^+] = [\text{В}](k_a + [\text{H}^+]),$$

$$[\text{В}] = b_i k_a / (k_a + [\text{H}^+]).$$

Подстановкой выражения (9) в уравнение (8) получаем кинетическое уравнение реакции:

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = k[\text{A}] \frac{b_i k_a}{k_a + [\text{H}^+]}. \quad (10)$$

Оптимальным для проведения реакции азосочетания СД с 1-НА является рН 3; величины $[\text{H}^+]$ и $k_a = \text{const}$. Поэтому, как видно из (10), скорость образования азосоединения зависит от концентрации СД и 1-НА.

Определение порядков реакции проводили, применяя дифференциальный метод Вант-Гоффа. Для этого фиксировали концентрацию одного из компонентов и варьировали концентрацию другого и наоборот как в водной, так и в мицеллярной средах.

Типичные кинетические зависимости для водной и мицеллярной сред представлены на рис. 3.

Кривые имеют экспоненциальный характер, однако на начальном участке можно выделить прямолинейный отрезок, тангенс угла наклона которого отвечает скорости реакции в начальный момент времени (W). Для расчета порядков реакции по каждому из реагирующих веществ, строили логарифмическую зависимость скорости реакции в начальный момент времени от концентрации реагента. Одна из таких логарифмических зависимостей приведена в качестве примера на рис. 4. тангенс угла наклона этой зависимости соответствует порядку реакции по данному реагенту. Как в водной, так и в мицеллярной средах порядок реакции по СД составил 1, по 1-НА – 0.7.

Соответствие порядков реакции для водной и мицеллярной сред свидетельствует о том, что в присутствии мицелл ДДС механизм реакции не претерпевает существенных изменений.

С учетом порядков реакции по каждому из реагирующих веществ, кинетическое уравнение реакции принимает вид:

$$\frac{d[D]}{dt} = k[A] \left(\frac{b_i k_a}{k_a + [H^+]} \right)^{0.7}$$

С целью определения константы скорости реакции использовали метод избытка Оствальда (СД взят в большом избытке по отношению к 1-НА). Концентрацию 1-НА варьировали, а при исследованиях в мицеллярной среде изменяли также концентрацию ДДС (таблица). При фотометрическом детектировании скорости реакции по величине оптической плотности раствора A_0 (длина оптического пути $l = 1$ см) согласно закону Бугера–Ламберта–Бера

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{dA_0}{\epsilon_m dt} = \frac{W}{\epsilon_m},$$

поэтому константу скорости реакции рассчитывали по формуле

$$k = W / \left(\epsilon_m [A_0] \left(\frac{b_i k_a}{k_a + [H^+]} \right)^{0.7} \right),$$

где ϵ_m – молярный коэффициент светопоглощения, W – скорость реакции на начальном этапе.

Рассчитанные значения констант скоростей реакции азосочетания СД с 1-НА в водной и мицеллярной средах, а также значения энергий активации представлены в таблице.

Известно, что константа скорости реакции связана с энергией активации соотношением Арениуса:

$$k = N e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (11)$$

где N – величина, по смыслу связанная с числом столкновений между молекулами, E – энергия активации, T – температура. Посредством логарифмирования уравнение (11) может быть приведено к виду:

$$\lg k = P - H/T,$$

где $H = E/2.303R = E/19.147$, $P = \lg N$ [15].

Для расчета энергий активации реакции нами рассчитаны константы скорости при различных значениях температуры (17°, 25° и 32°C). Коэффициент H находили из зависимости $\lg k - 1/T$ и рассчитывали по методу наименьших квадратов. Одна из таких зависимостей приведена на рис. 5.

Значения констант скоростей и энергий активации реакции азосочетания СД с 1-НА

| $c_{1-НА} \times 10^6$, М | T , К | $k_{ср}$, л/(мин моль) | $\lg k_{ср}$ | $-H$, К | E , кДж |
|----------------------------|---------|-------------------------|--------------|----------|-----------|
| Водная среда | | | | | |
| 1 | 290 | 590 ± 50 | 2.77 | 745 | 14.2 |
| | 298 | 670 ± 40 | 2.83 | | |
| | 305 | 790 ± 10 | 2.90 | | |
| 2 | 290 | 690 ± 20 | 2.84 | 800 | 15.3 |
| | 298 | 630 ± 20 | 2.78 | | |
| | 305 | 960 ± 30 | 2.98 | | |
| 3 | 290 | 780 ± 20 | 2.90 | 757 | 14.5 |
| | 298 | 880 ± 50 | 2.94 | | |
| | 305 | 1050 ± 80 | 3.02 | | |
| 4 | 290 | 830 ± 30 | 2.92 | 730 | 14.0 |
| | 298 | 1010 ± 80 | 3.00 | | |
| | 305 | 1100 ± 130 | 3.04 | | |
| 5 | 290 | 870 ± 20 | 2.94 | 804 | 15.4 |
| | 298 | 1030 ± 20 | 3.01 | | |
| | 305 | 1190 ± 130 | 3.08 | | |
| Мицеллярная среда ДДС | | | | | |
| 1 | 290 | 270 ± 60 | 2.43 | 1599 | 30.6 |
| | 298 | 420 ± 140 | 2.62 | | |
| | 305 | 500 ± 120 | 2.70 | | |
| 2 | 290 | 340 ± 20 | 2.53 | 1658 | 31.7 |
| | 298 | 360 ± 10 | 2.56 | | |
| | 305 | 660 ± 40 | 2.82 | | |
| 3 | 290 | 490 ± 40 | 2.69 | 1386 | 26.6 |
| | 298 | 450 ± 20 | 2.65 | | |
| | 305 | 860 ± 200 | 2.93 | | |
| 4 | 290 | 340 ± 50 | 2.53 | 2359 | 45.1 |
| | 298 | 480 ± 10 | 2.68 | | |
| | 305 | 860 ± 10 | 2.93 | | |
| 5 | 290 | 350 ± 30 | 2.54 | 2534 | 48.6 |
| | 298 | 490 ± 10 | 2.69 | | |
| | 305 | 950 ± 20 | 2.98 | | |

Примечание. $E_{ср} = 14.7 \pm 0.7$ (для водной среды) и 37 ± 11 кДж (для мицеллярной среды ДДС).

Из данных таблицы видно, что при переходе от водной к мицеллярной среде ДДС значения энергии активации возрастают приблизительно в 2.5 раза, что свидетельствует о затруднении протекания реакции азосочетания СД с 1-НА и может быть объяснено локализацией в мицеллярной фазе ДДС как соли диазония, так и протонированной неактивной формы 1-НА. Таким образом, улучшая растворимость продукта реакции, увеличивая и стабилизируя оптиче-

скую плотность раствора, мицеллы аПАВ уменьшают скорость стадии азосочетания реакции Грисса, увеличивая оптимальное время реакции с 5 мин в водной среде до 20–25 мин в мицеллярной.

Уменьшение концентрации непротонированной реакционноспособной формы 1-НА в водной среде, вследствие смещения равновесия $\text{НАН}^+ \rightleftharpoons \text{Н}^+ + \text{НА}$ влево при солубилизации РН^+ -формы мицеллами аПАВ, лежит в основе увеличения энергии активации и уменьшения константы скорости реакции более чем в 2 раза в присутствии мицелл ДДС, которые выступают в роли сепаратора реакционноспособных форм реагентов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-33077).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barnes H., Folkard A.R.* // *Analyst*. 1951. V. 76. № 3. P. 599.
2. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. 360.
3. *Железко О.И., Чернова Р.К.* Ароматические амины как органические реагенты для фотометрического определения нитрит-иона в водных и мицеллярных средах. Саратов: Научная книга, 2003. 170 с.
4. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
5. *Корякин Ю.В.* Чистые химические реактивы. М.-Л.: 1947. 1350 с.
6. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
7. *Альберт А., Сергент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 180 с.
8. *Роэ А.* Органические реакции / Под общ. ред. Р. Адамса, Пер. с англ. Н.К. Кочеткова. М.: Изд-во Иностран. лит., 1951. Сб. 5. С. 154.
9. *Daaber M.F.W., Starkey E.B., Jenkins G.L.* // *J. Amer. Soc.* 1936. V. 58. № 11. P. 2308.
10. *Вольнец В.Ф., Вольнец М.П.* Аналитическая химия элементов. Азот. М.: Наука, 1977.
11. *Багал И.Л., Стовповой П.А., Ельцов А.В.* // *Журн. общ. химии*. 1986. Т. 56. № 3. С. 489.
12. *Гордон П., Грегори П.* Органическая химия красителей / Под ред. Г.Н. Ворожцова. М.: Мир, 1987. 344 с.
13. *Цоллингер Г.* Химия азокрасителей. Л.: Госхимиздат, 1960. 363 с.
14. *Степанов Б.И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1971. 446 с.
15. *Практические работы по физической химии* / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1961. 375 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 532.783:536.42

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЫ МЕЗОГЕННОГО СИЛОКСАН-АЗОМЕТИНОВОГО ПОЛИЭФИРА

© 2008 г. А. Г. Насонов*, С. В. Бронников*, К. Раклеш**

*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

**Румынская академия, Институт макромолекулярной химии им. Петру Пони, Яссы, Румыния

E-mail: bronnik@hq.macro.ru

Поступила в редакцию 09.01.2007 г.

Методом поляризационной микроскопии исследована кинетика роста капель нематической фазы при охлаждении изотропного расплава мезогенного силоксан-азометинового полиэфира. Результаты эксперимента обработаны статистически и описаны в рамках термодинамики необратимых процессов. С помощью анализа временных зависимостей параметров статистического распределения обнаружено две стадии фазового разделения: 1) образование капель и рост их размеров и 2) коалесценция капель. Обе стадии количественно описаны универсальным законом роста кластеров.

Фазовое разделение жидкокристаллических (ЖК) систем представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения [1, 2]. При охлаждении расплава ЖК-вещества до точки фазового перехода гомогенная изотропная фаза превращается в двухфазную систему, одна из которых является упорядоченной. В этом метастабильном состоянии начинают спонтанно образовываться капли упорядоченной фазы, размеры которых увеличиваются с течением времени. Такое поведение описывается универсальным законом роста кластеров: $L(t) \sim t^n$, где L – характеристический размер кластера, t – время, n – фрактальная размерность, определяющая механизм процесса [3, 4].

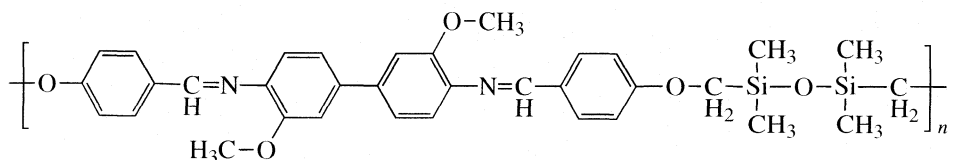
Согласно теории, процесс роста кластеров в системах с неупорядоченной структурой, включая жидкие кристаллы, характеризуется $n = 0.5$ при небольшой разнице температур, в то время как при глубоком охлаждении $n \rightarrow 1$ [3, 4]. Та-

кие закономерности были экспериментально подтверждены для низкомолекулярных ЖК-систем [5–8], хотя для полимерных ЖК-систем такие исследования не известны.

В данной работе представлены результаты исследования кинетики роста размеров нематических капель при фазовом разделении изотропного расплава силоксан-азометинового полиэфира при различных скоростях охлаждения. Статистическое распределение размеров капель нематической фазы в процессе фазового разделения аналитически описано в рамках модели обратимой агрегации. Кинетика роста среднего размера нематических капель описана универсальным законом роста кластеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали силоксан-азометиновый полиэфир следующего химического строения:



Полиэфир синтезирован поликонденсацией бис-хлорметилдисилоксана с азометиновым макромером, полученным из *n*-гидробензальдегида и *o*-данизида [9]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры его фазовых переходов: 141°C – из кристалличе-

ской в смектическую фазу, 165°C – из смектической в нематическую фазу и 206°C – из нематической в изотропную.

Образцы ЖК-полиэфира помещали в измерительную ячейку с плоско-параллельными гранями, зазор между которыми 10 мкм, на нагрева-

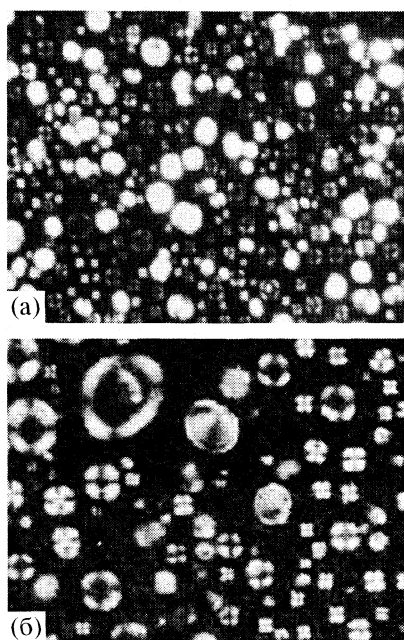


Рис. 1. Микрофотографии ЖК-полиэфира, полученные через 116 с с момента фазового разделения при скорости охлаждения 10 К/мин (а) и через 60 с с момента фазового разделения при скорости охлаждения 20 К/мин (б). Размеры изображений – 360 × 270 мкм.

тельный столик, нагревали со скоростью 20 К/мин до изотропного состояния (206°C), выдерживали 10 мин и затем охлаждали со скоростями 10 или 20 К/мин.

Процесс фазового разделения регистрировали с помощью цифрового фотоаппарата, подсоединенного к окуляру поляризационного микроскопа Olympus ВН-2. Статистический анализ размеров капель, образующихся в процессе фазового разделения, производили с помощью компьютерной программы Image Tool 3.0 (Health Science Center, University of Texas, USA).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 выборочно приведены микрофотографии ЖК-полиэфира, полученные с помощью поляризационного оптического микроскопа при фазовом разделении. Светлые области, имеющие форму круга, представляют упорядоченную ЖК-фазу, темные – изотропную.

На рис. 2 представлены результаты статистической обработки микрофотографий в виде гистограмм. Для аналитического описания гистограмм использовали модель обратимой агрегации [10, 11], выведенную в рамках термодинамики необратимых процессов. Ранее модель успешно использовалась для описания фазового разделения в различных ЖК-системах [12–15].

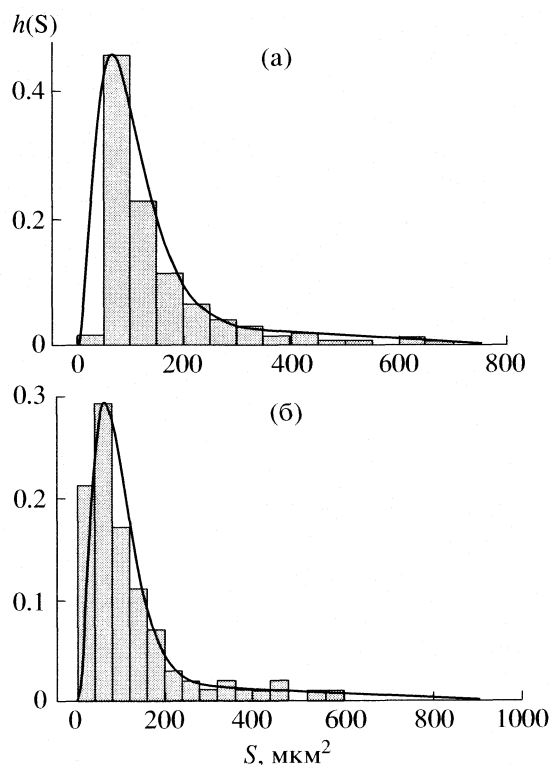


Рис. 2. Статистическое распределение площади капель ЖК-полиэфира при $t = 116$ с с момента фазового разделения при скорости охлаждения 10 К/мин (а) и через 60 с с момента фазового разделения при скорости охлаждения 20 К/мин и их аналитическое описание уравнением (1).

В модели обратимой агрегации стационарное распределение $h(S)$ характеристического размера S агрегатов описывается уравнением [10, 11]:

$$h(S) = aS^2 \exp\left(-\frac{S\Delta u_0}{kT}\right), \quad (1)$$

где a – нормирующий множитель, Δu_0 – энергия агрегации (Дж/м²), k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Выбрав в качестве характеристического размера S площадь капель нематической фазы, статистическое распределение можно характеризовать нормализованным математическим ожиданием, являющимся средней площадью $\langle S \rangle$ капель:

$$\langle S \rangle = 3kT/\Delta u_0. \quad (2)$$

Соотношение между линейным средним размером (диаметром $\langle D \rangle$) капли и $\langle S \rangle$ определяется геометрически:

$$\langle D \rangle = 2(\langle S \rangle/\pi)^{1/2}. \quad (3)$$

На рис. 3 приведены зависимости приведенной энергии агрегации $\Delta u_0/kT$ от времени для обеих скоростей охлаждения. Энергия агрегации Δu_0

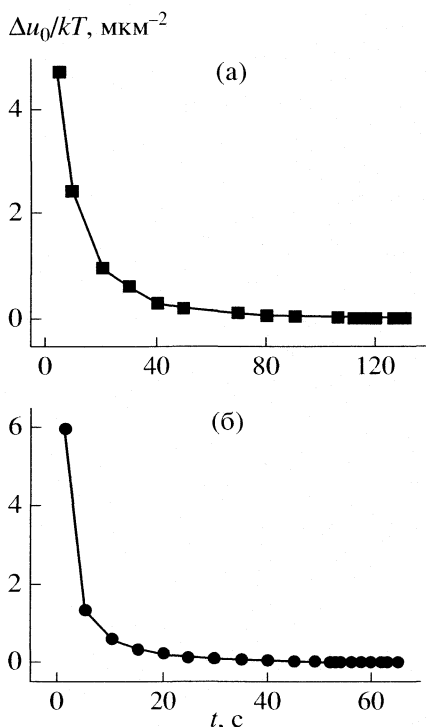


Рис. 3. Зависимости приведенной энергии агрегации $u = \Delta u_0/kT$ от времени при скорости охлаждения 10 (а) и 20 К/мин (б).

может быть интерпретирована как потенциальный барьер, который необходимо преодолеть для создания термодинамически устойчивых ансамблей структурных элементов. В начальный момент фазового разделения энергия агрегации велика, что соответствует малой вероятности образования стабильных ансамблей. С течением времени энергия агрегации резко уменьшается, что способствует образованию термодинамически устойчивых ансамблей нематических капель.

С использованием уравнений (2) и (3) были построены зависимости среднего диаметра $\langle D \rangle$ нематических капель ЖК-полиэфира от времени для обеих скоростей охлаждения (рис. 4), на которых обнаруживаются две стадии кинетики роста размеров капель. При этом положение критического времени t^* , разделяющего обе стадии, зависит от скорости охлаждения.

В соответствии с ранее установленными закономерностями [3], на первой стадии происходит зарождение и увеличение размеров капель. На втором этапе увеличение размеров капель происходит за счет их слияния друг с другом, т.е. коалесценции. Для количественного описания кинетики роста размеров нематической фазы использовали универсальный закон роста кластеров в виде:

$$\langle D \rangle = Ct^n. \quad (4)$$

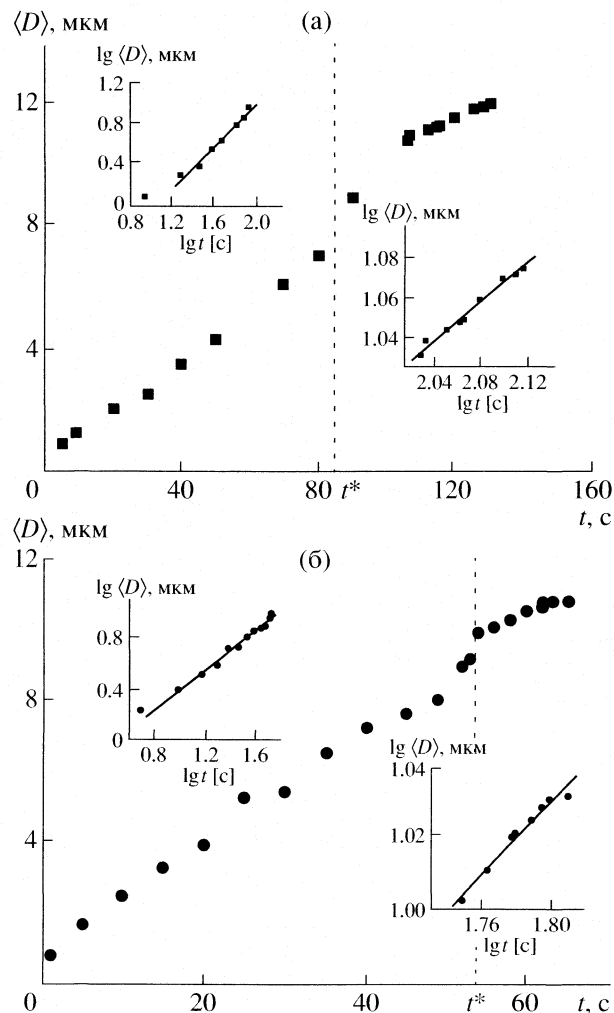


Рис. 4. Зависимости среднего диаметра $\langle D \rangle$ капель ЖК-полиэфира от времени с момента фазового разделения при скоростях охлаждения 10 (а) и 20 К/мин (б). На врезках приведены зависимости в логарифмических координатах.

Для нахождения параметров C и n строили приведенные выше зависимости в логарифмических координатах (см. врезки на рис. 4). Значения C и n , определенные из логарифмических зависимостей путем линейной интерполяции, приведены в таблице, из которой следует, что на первой стадии фазового разделения рост размеров капель упорядоченной фазы является линейной функцией времени ($n \approx 1$), в то время как увеличение размеров капель в процессе коалесценции пропорционально $t^{1/2}$ ($n \approx 0.5$). Найденные значения n хорошо согласуются с литературными данными [5–8].

На стадии зарождения и роста размеров капель параметр C возрастает с увеличением скорости охлаждения ($C = 0.0876 \text{ мкм с}$ при $R = 10 \text{ К/мин}$; $C = 0.1762 \text{ мкм с}$ при $R = 20 \text{ К/мин}$). Это означает, что при увеличении скорости охлаждения образуются

Параметры уравнения (4) для двух этапов кинетики роста упорядоченной фазы при двух скоростях охлаждения

| Параметр | 10 К/мин | | 20 К/мин | |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | $A, t^* < 82$ с | $B, t^* > 82$ с | $A, t^* < 53$ с | $B, t^* < 53$ с |
| $C, \text{ мкм с}^n$ | 0.0876 | 1.227 | 0.3692 | 1.186 |
| n | 0.989 ± 0.058 | 0.465 ± 0.022 | 0.805 ± 0.063 | 0.531 ± 0.074 |

Обозначения: A – рост размера капель, B – коалесценция.

ся капли большего диаметра. От скорости охлаждения зависит также значение критического времени ($t^* = 82$ с при $R = 10$ К/мин, $t^* = 53$ с при $R = 20$ К/мин).

Таким образом, в результате исследований обнаружены две стадии кинетики роста нематической фазы изотропного расплава силксаназометинового полиэфира при охлаждении. На первом этапе происходит образование и рост размеров капель, на втором – их коалесценция. Оба процесса адекватно описываются универсальным степенным законом роста кластеров. Процесс образования и роста размеров капель описывается линейной зависимостью от времени, угол наклона которой возрастает с увеличением скорости охлаждения. Увеличение размеров капель в процессе коалесценции пропорционально $t^{1/2}$. Положение критического времени t^* , разделяющее эти две стадии, зависит от скорости охлаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-08-00195).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983.
2. Collins H.J., Hird M. Introduction to Liquid Crystals. L.: Taylor & Francis, 1997.
3. Meakin P. // Physica A. 1980. V. 165. № 1. P. 1.
4. Bray A.J. // Ibid. 1993. V. 193. № 1. P. 41.
5. Diekmann K., Schumacher M., Stegemeyer H. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. P. 349.
6. Dierking I. // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 10462.
7. Dierking I. // Appl. Phys. 2001. V. 72. P. 307.
8. Dierking I. // Liq. Cryst. Today. 2003. V. 12. № 1. P. 1.
9. Vasiliiu M., Cazacu M., Marcu M. // Polym. Plast. Techn. 2005. V. 44. P. 993.
10. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 8697.
11. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. № 49. P. 13575.
12. Зуев В.В., Бронников С.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 974.
13. Bronnikov S., Dierking I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. № 17. P. 1745.
14. Bronnikov S., Dierking I. // Physica B. 2005. V. 358. P. 339.
15. Насонов А.Г., Бронников С.В., Диркинг И. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 427.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.117

РЕАКЦИИ β -ДИОКСОСОЕДИНЕНИЙ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2008 г. Л. В. Серебренников, А. В. Головкин, Д. И. Давлятшин, В. Ф. Шевельков

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

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

Поступила в редакцию 16.01.2007 г.

Представлены результаты изучения по ИК-спектрам в матрицах из ксенона систем малональдегидпероксид водорода и β -оксобутираль-пероксид водорода, а также данные квантовохимических расчетов ППЭ и колебательных частот возможных в этих системах молекул. Показано, что, в отличие от аналогичных систем с моноальдегидами и α -диоксосоединениями, первая стадия реакции приводит к разложению пероксида водорода с образованием атомарного кислорода, который, вступая во вторичные процессы, определяет набор продуктов реакции.

Ранее нами изучались реакции окисления пероксидом водорода в матрицах из ксенона оксо и α -диоксосоединений [1–7] по ИК-спектрам, с привлечением данных квантовохимических расчетов. Для всех объектов основное внимание обращалось на идентификацию промежуточных и стабильных продуктов реакции по спектрам, а также поиск особых точек (минимумов и седловых точек) в нижней части поверхности потенциальной энергии расчетными методами. В настоящей работе проведено аналогичное исследование систем малональдегид- и β -оксобутираль – пероксид водорода. Показано, что особенностью реакций β -диоксосоединений является существование низких переходных состояний, лежащих на координатах реакций образования радикальных интермедиатов, причем седловая точка с минимальной энергией отвечает образованию атомарного кислорода. Состав промежуточных продуктов также отличается от состава в ранее изученных системах, и это связано с типом нижнего переходного состояния. Переходные состояния, лежащие на координатах реакции образования атомарного кислорода, для ранее изученных систем имели существенно более высокие, по сравнению с другими, энергии активации, тогда как для β -диоксосоединений они оказались самыми низкими. Таким образом, особенности поведения разных классов оксосоединений в реакциях окисления пероксидом водорода связаны с порядком следования по энергиям трех основных типов переходных состояний.

Известно [8], что в газовой фазе окисление альдегидов идет по механизму, включающему образование молекул гидропероксидов $RCH(OH)OOH$. Затем эти молекулы распадаются с образованием радикалов, вступающих в различные вторичные реакции, приводящие, в конечном счете, к ста-

бильным продуктам. При изучении системы формальдегид–пероксид водорода мы обнаружили [6], что в условиях низкотемпературного эксперимента в матрицах из ксенона образуется единственный стабильный продукт – гидропероксид. Расчет особых точек на ППЭ показал, что для всех локальных минимумов, соответствующих составам реагирующих комплексов 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1, нижние по энергии седловые точки связаны с образованием молекулы гидропероксида или ее комплексов с формальдегидом и пероксидом водорода. Энергии переходных состояний для реакций образования радикальных частиц, так же как для всех реакций распада гидропероксида, существенно выше. Этим система формальдегид – пероксид водорода принципиально отличалась от ранее изученных нами [1–5] реакций между молекулами пероксида водорода и α -диоксосоединений (глиоксаля и оксалилхлорида).

Для глиоксаля одним из основных продуктов является молекулярный водород [3], образующийся при достаточно специфическом процессе разложения исходного комплекса состава 2 : 1, причем энергия активации этого процесса очень мала (~6 ккал/моль). В качестве второго продукта первой стадии реакции образуется пероксидная молекула, которая в дальнейшем легко распадается с образованием конечных продуктов [3]. В системе с оксалилхлоридом также образовывались пероксидные молекулы, легкий распад которых определял набор промежуточных (в том числе радикалов OH) и конечных продуктов [5]. Общим было образование на первой стадии пероксидов, имеющих низкие барьеры разложения, что не наблюдалось для окисления формальдегида. Для ацетальдегида переходные состояния, ведущие к образованию гидропероксидов и радикалов на

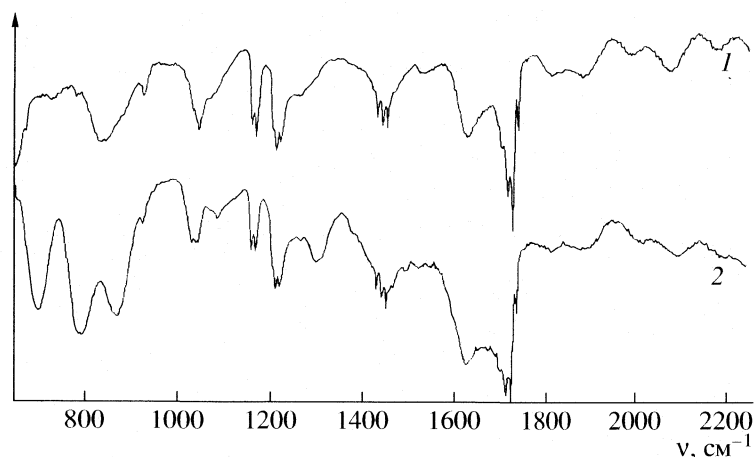


Рис. 1. Обзорный спектр системы малональдегид – пероксид водорода сразу после формирования матриц (1) и через 6 ч выдержки при 45 К (2).

первой стадии реакции, оказались близкими по энергии.

Для выявления общей картины нижних переходных состояний в реакциях окисления оксосоединений мы предприняли изучение систем малональдегид и β-оксобутираль – пероксид водорода. Эти реакции были изучены по ИК-спектрам в матрицах из ксенона при температурах 45–80 К и по результатам квантовохимических расчетов возможных в системе молекул и переходных состояний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция, так же как в предыдущих работах, проводилась на отражающей медной подложке криостата на твердом азоте [9]. Газообразные реагенты смешивались с ксеноном в соотношении от 1 : 50 до 1 : 500 и подавались в криостат через стеклянный ввод. Поскольку обнаружилось, что при совместном напылении реагентов идет поверхностная реакция и в спектрах, полученных сразу после формирования матриц, видны только продукты, применялось послойное напыление. Сначала на подложке формировался слой чистого ксенона, затем слой смеси ксенона с малональдегидом или β-оксобутиралем, затем слой смеси ксенона с пероксидом водорода и т.д. Смеси готовились непосредственно перед началом эксперимента. Пероксид водорода, также в смеси с ксеноном, подавался через отдельный стеклянный капилляр. Смесь пероксида с ксеноном готовилась в стеклянном баллоне (также непосредственно перед экспериментом) с использованием методики [10] разложения комплекса пероксида водорода с мочевиной. Температура формирования матриц из ксенона с примесью (~0.2–1%) исходных компонентов реакции составляла ~45 К. Обычное время формирования матриц составляло от 1 до 4 ч. Реги-

стрировались спектры, затем матрицы выдерживались при температуре формирования в течение нескольких суток, при этом каждый час проводилось изучение изменения ИК-спектров. В некоторых случаях матрицы подвергались нагреву до 62 К и повторному охлаждению до 45 К. Регистрация спектров осуществлялась на вакуумном спектрометре IFS-113 с разрешением 1.0 или 0.5 см⁻¹.

Исходные вещества и их ИК-спектры

Малональдегид

Молекулы малональдегида могут существовать в виде диальдегида или в енольной форме. Однако согласно расчету (табл. 1) енол лежит заметно выше по полной энергии и не должен присутствовать в исходном веществе в заметных количествах. Чистый малональдегид неустойчив, поэтому мы получали его непосредственно в установке путем добавления концентрированной серной кислоты к охлажденному до 240 К диэфирному производному в атмосфере ксенона. При этой температуре диэфир нелетуч, и в газовой фазе присутствовал исключительно малональдегид. Полученная смесь вводилась в криостат через тefлоновый вентиль и конденсировалась на оптической зеркальной подложке попеременно со смесью паров пероксида водорода с избытком ксенона.

Спектр малональдегида без пероксида водорода состоял из полосы сложной формы в области карбонильных колебаний (рис. 1), а также менее интенсивных полос в области 600–1500 см⁻¹. При формировании матриц из слоев в спектре сразу после напыления появлялись полосы продуктов, в частности еще одна интенсивная полоса в карбонильной области. При выдержке матриц при 45 К спектр довольно быстро меняется – растут полосы в области 700–900 см⁻¹, характерной для коле-

Таблица 1. Расчетные полные энергии (E), характерные геометрические параметры (\AA) и частоты (ν) наиболее интенсивных ИК-переходов для возможных компонентов систем малональдегид–пероксид водорода и β-оксобутираль–пероксид водорода

| Молекула | $-E$, а. е. | $r(\text{CO})$ | $r(\text{CC}), [r(\text{OO})]$ | ν , cm^{-1} |
|---|---------------------|---------------------|--------------------------------|------------------------------|
| CHOCH_2CHO | 267.0958 | 1.212 | | 1802, 1816 |
| $\text{CH}(\text{OH})\text{CHCHO}$ | 267.0920 | 1.226, 1.351 | 1.465, 1.347 | 1255, 1677, 1769 |
| $\text{CHOCH}_2\text{CHO}\dots\text{H}_2\text{O}_2$ (e) | 418.6358 | 1.218 | [1.459] | 1786, 1812 |
| $\text{CHOCH}_2\text{CHO}\dots\text{H}_2\text{O}_2$ (s) | 418.6379 | 1.213 | [1.457] | 1784, 1809 |
| $\text{CHOCH}(\text{OON})\text{CHO} + \text{H}_2$ | 418.6033 | 1.210, 1.411 | [1.449] | 1790, 1822 |
| $\text{CH}(\text{OH})(\text{OON})\text{CH}_2\text{CHO}$ | 418.6429 | 1.399, 1.342, 1.210 | [1.449] | 861, 1071, 1123, 1812 |
| $\text{CHOCH}(\text{OH})\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ | 418.7308 | 1.211, 1.407 | | 1775, 1813 |
| $\text{CHOCH}_2\text{COCH}_3$ (I) | 306.3989 | 1.212, 1.218 | 1.522, 1.511 | 1161, 1777, 1814 |
| $\text{CHOCH}_2\text{COCH}_3$ (II) | 306.3962 | 1.212, 1.215 | 1.516, 1.537 | 1226, 1789, 1817 |
| $\text{CH}(\text{OH})\text{CHCOCH}_3$ (I) | 306.3938 | 1.348, 1.228 | 1.348, 1.478 | 1142, 1656, 1757 |
| $\text{CHOCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (I) | 306.3917 | 1.224, 1.357 | 1.450, 1.361 | 1115, 1189, 1681, 1749 |
| $\text{CHOCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$ (I) | 306.3783 | 1.212, 1.374 | 1.522, 1.339 | 1182, 1719, 1806 |
| $\text{CH}(\text{OH})\text{CHCOCH}_3$ (II) | 306.3929 | 1.347, 1.228 | 1.347, 1.522 | 1141, 1689, 1733 |
| (I),(II) $\dots\text{H}_2\text{O}_2$ (c) | 457.940 ± 0.001 | | [1.458 ± 0.002] | |
| $\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | 458.0729 | 1.219, 1.344, 1.215 | | 1164, 1384, 1635, 1781, 1811 |
| $\text{CHOCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{OON})\text{CH}_3$ | 457.9393 | 1.218, 1.406, 1.446 | [1.452] | 1199, 1280, 1368, 1439, 1785 |
| $\text{CH}(\text{OH})(\text{ONO})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ | 457.8981 | 1.358, 1.530, 1.228 | [1.482] | 1757, 2898, 3193 |
| $\text{CHOCH}(\text{OH})\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | 458.0342 | 1.216, 1.399, 1.218 | | 1140, 1377, 1616, 1772 |
| $\text{CH}(\text{OH})(\text{OON})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ | 457.9462 | 1.400, 1.432, 1.225 | [1.451] | 1335, 1458, 1766 |

Обозначения: e – пероксид ориентирован на альдегидную группу, s – пероксид ориентирован на кислород альдегидной группы и атом водорода группы $-\text{CH}_2-$, c – найдено семь комплексов, отличающихся взаимной ориентацией молекул пероксида и β-оксобутинала; в квадратных скобках даны значения $r(\text{OO})$, \AA .

баний гидроперекисей, меняются контуры полос в области $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, а интенсивность полос исходного малональдегида уменьшается (рис. 1).

β-оксобутираль

Согласно расчету (см. ниже), β-оксобутираль может существовать в двух конформерных формах (рис. 2), отличающихся по полной энергии примерно на 1.5 ккал/моль, причем барьер внутреннего вращения всего на 2 ккал/моль выше основного конформера. С каждым конформером связаны енольные формы, полные энергии для двух наиболее устойчивых на 3 и 4 ккал/моль выше (табл. 1), чем основного конформера. Расчетные барьеры кето-енольной изомеризации высокие, ~50 ккал/моль. Так же как малональдегид, исходный газообразный β-оксобутираль получался непосредственно в установке. При этом исходным веществом являлась твердая натриевая соль енольной формы, реагирующая в конденсированной фазе с полифосфорной кислотой. Поэтому сначала образуется енол, переход которого

в кетоальдегидную форму может быть медленным. Соответственно, в сформированной из газовой фазы исходной матрицы можно ожидать сосуществования β-оксобутинала в виде смеси двух конформеров (I и II) и двух енольных форм (ен1 и ен2) в неизвестных пропорциях. Спектр этой смеси в средней ИК-области должен состоять, по данным расчета, из нескольких групп полос.

1. Полосы, соответствующие расчетным частотам карбонильных фрагментов и двойных связей енолов:

| Полоса | I | II | ен1 | ен2 |
|---------------|------|------|------|------|
| Альдегид | 1814 | 1817 | – | – |
| Кетон | 1776 | 1789 | 1757 | 1748 |
| Двойная связь | – | – | 1656 | 1681 |

При этом известно из предшествующих работ [3, 5, 7], что немасштабированные частоты карбонильных колебаний выше экспериментальных примерно на 100 cm^{-1} .

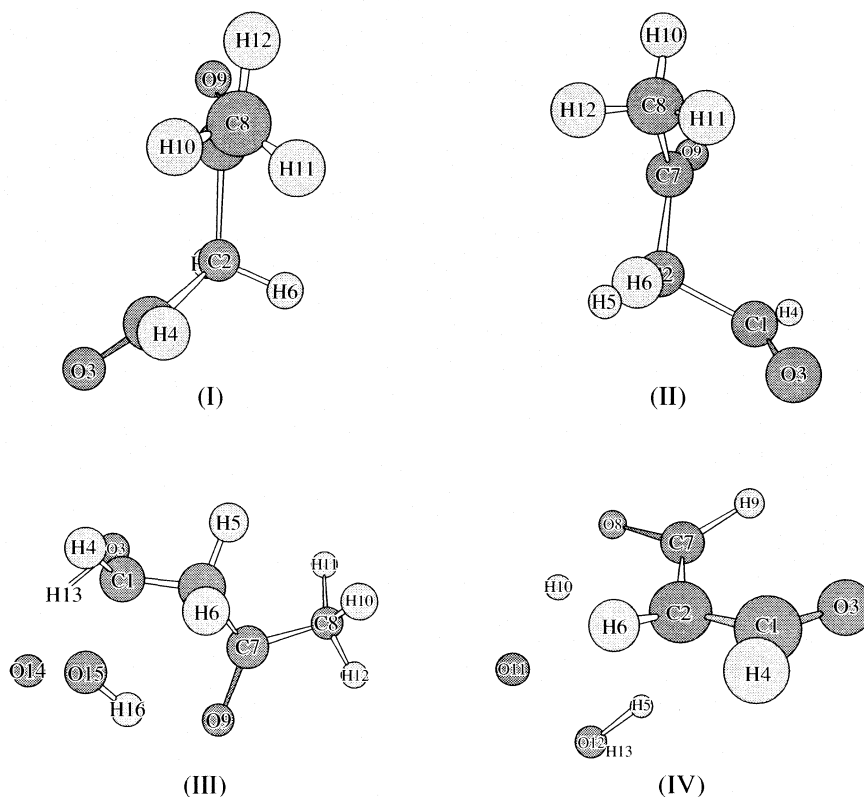


Рис. 2. Конформеры β -оксобутиналя (I) и (II), седловая точка соответствует плоской конфигурации углерод-кислородного скелета; (III) и (IV) – седловые точки на координатах реакций, ведущих к образованию атомарного кислорода.

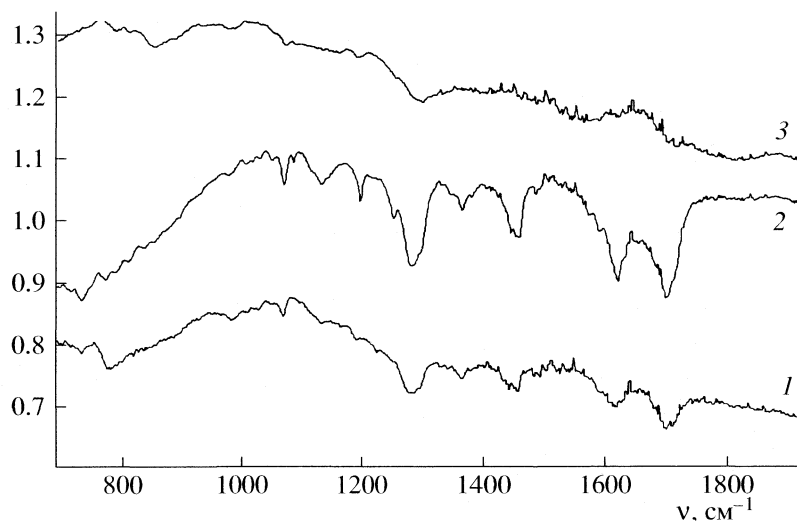


Рис. 3. Обзорный спектр системы β -оксобутиналь–пероксид водорода. Матрица без пероксида водорода (1), матрица с пероксидом сразу после формирования (2) и после нагрева матрицы до 60 К (3).

2. Деформационные колебания $-C-H$ связей в областях 1420–1470, 1390–1405, 1290–1330, 1215–1230, 1160–1180 cm^{-1} .

3. Скелетные колебания 1070–1080 cm^{-1} .

4. В енолах расчетные частоты $-O-H$ в области 3780 cm^{-1} (могут быть заметно выше экспериментальных).

С учетом вышеизложенного, экспериментальный спектр β -оксобутиналя (рис. 3) согласуется с

Таблица 2. Седловые точки (переходные состояния), найденные для систем малональдегид–пероксид водорода и β -оксобутираль–пероксид водорода (γ – барьер)

| Исходный минимум | $-E$, а. е. | γ , ккал/моль | Продукты |
|--|--------------|----------------------|---|
| СНОСН ₂ СНО...Н ₂ О ₂ (s) | 418.5836 | 27.2 | Н ₂ О + [О] + СН(ОН)СНСНО |
| | 418.5723 | 34.3 | ОН + Н ₂ О + СНО(СН')СНО |
| | 418.4856 | 88.6 | Н ₂ + СНОСН(ООН)СНО |
| СНОСН ₂ СНО...Н ₂ О ₂ (e) | 418.5826 | 27.8 | СН(ОН)(ООН)СН ₂ СНО |
| | 418.5567 | 44.1 | Н ₂ О + ОН + СНО(СН')СНО |
| (I) | 306.3954 | 2.1 | (II) |
| (I) | 306.3097 | 53.7 | СН(ОН)СНСОСН ₃ (I) |
| (I), (II)...Н ₂ О ₂ | 457.8996 | 19.8 | [О] + СН(ОН) ₂ СН ₂ СОСН ₃ |
| | 457.8875 | 27.3 | СН(ОН)(ООН)СН ₂ СОСН ₃ |
| | 457.8859 | 28.3 | Н ₂ О + ОН + СНО(СН')СОСН ₃ |
| | 457.8848 | 29.0 | СН(ОН)(ООН)СН ₂ СОСН ₃ |
| | 457.8835 | 29.8 | СНОСН ₂ С(ОН)(ООН)СН ₃ |
| | 457.8756 | 34.8 | СН(ОН)(ООН)СН ₂ СОСН ₃ |

расчетом. Наличие полосы 3520 см⁻¹ подтверждает присутствие по крайней мере одной енольной формы. Спектр пероксида водорода в твердом ксеноне известен [11], в нашей работе он состоит из полос в области 1260, 3470 и 3570 см⁻¹ и согласуется с [11].

В спектрах систем, содержащих β -оксобутираль, вместе с пероксидом водорода (рис. 3), даже при послойном напылении сразу после формирования матриц, помимо полос исходных веществ наблюдаются интенсивные полосы продуктов реакции. Для β -оксобутинала это, в первую очередь, две полосы мономерной воды 1631 и 3678 см⁻¹, а также ряд полос в области 900–1500 см⁻¹. При выдерживании матриц при 45 К спектр довольно быстро (за часы) меняется, а в процессе нагрева до 62 К (тройная точка азота) наблюдается резкая трансформация всего спектра, связанная с образованием конденсированной фазы продуктов (рис. 3). В процессе реакции при 45 К наблюдается появление, а потом исчезновение ряда полос в области 900–980 см⁻¹, характерной для колебаний гидропероксидного фрагмента. Кроме того, наблюдается сильное изменение контуров и интенсивностей полос, связанных с деформационными колебаниями СН_n-групп, скелетных –С–С- и –С–О-колебаний. Детальный анализ спектров провести не представлялось возможным из-за перекрывания большинства полос и их сложных контуров. Соответственно, отнесение к конкретным молекулам выполнить не удалось. Установлено, однако, что, даже в условиях послойного напыления реакции β -диоксосоединений начинаются еще в процессе формирования матриц и продолжаются, причем довольно быстро, в отрелаксировавших

при 45 К матрицах. Поэтому нам не удалось в чистом виде наблюдать первичные реакции, а наблюдаемая динамика в спектре связана, в основном, со вторичными процессами. Это указывает на существование канала быстрого образования активных малоатомных частиц, легко диффундирующих в объеме твердого ксенона и вызывающих быстрые реакции.

Расчет исходных веществ, их комплексов и переходных состояний

Расчеты проводились методом функционала плотности в варианте B3LYP/6-31++G(d, p) с использованием пакетов GAMESS [12] и JAGUAR [13]. В качестве исходных структур для расчета переходных состояний применялись рассчитанные структуры комплексов с водородными связями молекул β -оксобутинала и малональдегида (в том числе в енольной форме) с пероксидом водорода. Полные энергии для основных рассмотренных систем приведены в табл. 1. С использованием этих данных рассчитывались седловые точки на координатах реакций, связывающих начальные и конечные минимумы (табл. 2) и сами координаты реакции. Энергии активации в используемом варианте функционала плотности, по-видимому, получаются завышенными и не могут быть использованы для прямого кинетического расчета. Однако их относительные значения позволяют сравнивать между собой различные каналы реакции и, в этом качестве, имеют определенную ценность при интерпретации эксперимента. Кроме того, для сопоставления со спектрами были

рассчитаны немасштабированные частоты колебаний всех перечисленных в табл. 1 молекул.

Точность расчета частот колебаний в используемом приближении проверялась нами ранее [7]. Наибольшие расхождения расчета и эксперимента наблюдались для высокочастотных колебаний C–H (до 200) и частот колебаний карбонильной группы (почти 100 см^{-1}), положения остальных полос обычно согласуются с расчетом с точностью до нескольких десятков см^{-1} . В [3] приведено более подробное описание расчетной процедуры и результаты пробных расчетов переходных состояний в используемом приближении.

Полученная для β -диоксо соединений картина нижних переходных состояний имеет существенное отличие от аналогичной картины, полученной ранее для альдегидов. Помимо двух типов седловых точек (рис. 2 в [7]), лежащих на координатах реакций, ведущих к образованию гидропероксидных интермедиатов и радикалов OH и R–, в изучаемых системах обнаружен еще один тип переходных состояний. При расчете координат реакций, связанных с ними, обнаружено образование атомарного кислорода и молекул воды, причем эти переходные состояния имеют самую низкую полную энергию из всех обнаруженных. Седловая точка, связанная с образованием гидропероксида, выше (для малональдегида) на 0.7, следующая по энергии выше на 3.7 ккал/моль и лежит на пути образования радикалов OH и CHO–CH–COR (R = H или CH₃).

Для β -оксобутинала переходное состояние, ведущее к образованию атома кислорода, ниже остальных еще значительно – на 7.5 ккал/моль – и лежит выше по энергии относительно исходных веществ всего на 19.8 ккал/моль. Конечными продуктами на этих координатах реакции являются в случае β -оксобутинала атом кислорода и молекула $\text{H}(\text{OH})_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$, которая должна легко распадаться с отщеплением молекулы воды. В системе с малональдегидом молекула воды образуется сразу, а вторым молекулярным продуктом является неопредельный оксоалкоголь $\text{H}(\text{OH})\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$. Свойства остальных найденных седловых точек аналогичны подобным по строению переходным состояниям системы ацетальдегид – пероксид водорода.

По-видимому, именно с наличием трех близких по энергии седловых точек и особенно с образованием атомарного кислорода, связана быстрая динамика, наблюдаемая в спектрах этих систем. В обеих системах четко прослеживается образование мономерной воды и рост полос в области двойной связи $-\text{C}=\text{C}-$, что хорошо коррелирует с результатами расчета.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет указывает на наличие канала, ведущего к образованию на первой стадии атомарного кислорода, причем в обеих изученных системах соответствующее переходное состояние является самым низким из всех рассчитанных. Продуктами следующей стадии в системе с малональдегидом является молекула воды и енольная форма исходной молекулы. В реакции β -оксобутинала, согласно расчету, образуется молекула с двумя гидроксильными группами на атоме углерода. Такие молекулы неустойчивы и должны легко разлагаться с образованием воды и β -оксобутинала. Таким образом, первая стадия реакции фактически сводится к разложению молекулы пероксида водорода на воду и атомарный кислород, причем энергия активации этого распада оказывается достаточно низкой, особенно для β -оксобутинала. Присутствие атомарного кислорода в системе приводит к быстрому прохождению вторичных реакций, поскольку известно, что атомы не могут быть изолированы в твердом ксеноне при 45 К. Атомы кислорода, свободно диффундирующие в решетке ксенона, могут реагировать с молекулами, присутствующими в системе. При этом образуются вторичные продукты, причем в каждом акте такой реакции выделяется энергия порядка нескольких десятков ккал/моль (энергия образования атома кислорода 60 ккал/моль). Этим объясняется наблюдаемая динамика спектров при 45 К, а также резкое ускорение реакции при небольшом повышении температуры подложки (рис. 3). Таким образом, особенностью реакций β -диоксо соединений с пероксидом водорода, по сравнению с ранее изученными системами, является наличие канала образования атомарного кислорода, причем соответствующие седловые точки являются самыми низкими по энергии.

Рассмотрение расчетных ППЭ, в частности нижних по энергии переходных состояний, для реакций пероксида водорода с молекулами оксо-, α - и β -диоксо соединений и сопоставление их с ИК-спектрами продуктов матричных и газофазных реакций позволяет сделать некоторые общие заключения.

Для всех систем существуют гидроперекисные интермедиаты различного состава и строения, причем для α -диоксо соединений их образование связано с комплексами с водородными связями состава 1 : 2 или 2 : 1, а переходные состояния, ведущие к образованию радикальных продуктов на первой стадии процесса, лежат существенно выше по энергии. Зарегистрированные в системе с оксалилхлоридом радикалы OH образуются на второй стадии реакции при разложении дигидроперекиси [5]. В реакции глиоксаля [3] первая стадия с низким барьером связана с образованием из комплекса 2 : 1 молекулы водорода и гидроперок-

сида, который затем легко (практически безбарьерно) разлагается с образованием воды, CO и CO₂ (через стадию образования муравьиной кислоты). Для формальдегида [6] образование гидропероксида было единственным результатом матричной реакции с пероксидом водорода, что согласуется с расчетами, дававшими для каналов, ведущих к образованию радикалов, существенно более высокие барьеры. Напротив, для ацетальдегида [7] энергии переходных состояний, соответствующих образованию гидропероксида и радикалов, оказались близкими, и это хорошо согласовывалось с результатами спектрального эксперимента. Наконец, для β -диоксосоединений, наряду с седловыми точками, ведущими к образованию гидропероксида и радикалов OH, найдены относительно низколежащие переходные состояния на координате реакции образования атомарного кислорода, чем и объясняется высокая реакционная способность этих соединений. Интересно, что среди нижних по энергии переходных состояний для всех изученных систем не обнаружено ведущих к образованию радикалов HO₂. В спектрах этот радикал также не найден.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32309).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головкин А.В., Серебренников Л.В., Уваров Н.А., Шевельков В.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1843.
2. Серебренников Л.В., Головкин А.В., Полякова М.В., Шевельков В.Ф. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 622.
3. Серебренников Л.В., Уваров Н.А. // Там же. 2004. Т. 78. № 11. С. 2020.
4. Серебренников Л.В., Головкин А.В., Уваров Н.А. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 4. С. 678.
5. Серебренников Л.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 9. С. 1407.
6. Серебренников Л.В., Головкин А.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. № 6. С. 370.
7. Serebrennikov L.V., Golovkin A.V. // Russian J. of Phys. Chem. 2006. V. 80. P. 563.
8. Эмануэль Н.М. Цепные реакции. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
9. Уваров Н.А., Головкин А.В., Серебренников Л.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 4. С. 228.
10. Petterson M., Tuominen S., Rasanen M. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 1166.
11. Engdahl A., Nelander B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 3967.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
13. Jaguar 3.5, Schrodinger, Inc., Portland, Oregon, 1998.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.11:536.7

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

© 2008 г. Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 24.11.2006 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия раствора лимонной кислоты с растворами HNO_3 и KOH при температурах 288.15, 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 (KNO_3). Тепловые эффекты диссоциации кислоты рассчитаны по универсальной программе HEAT. Определены стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации лимонной кислоты.

В литературе имеется большое количество данных по константам ионизации лимонной кислоты [1–20]. Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Поэтому для сопоставления и анализа литературных данных необходимо для каждого значения ионной силы найти наиболее вероятные величины констант диссоциации. Полученные таким образом константы экстраполировали на нулевую ионную силу по методу наименьших квадратов с использованием уравнения с одним индивидуальным параметром [21]. Получили величины $pK_1^\circ = 3.13$, $pK_2^\circ = 4.81$ и $pK_3^\circ = 6.44$ и вычислили ступенчатые константы ионизации кислоты при фиксированных значениях ионной силы ($I = 0.5, 1.0, 1.5$). Эти величины в дальнейшем использованы для подбора условий калориметрических измерений и расчета результатов.

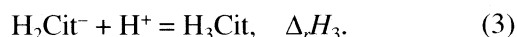
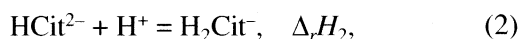
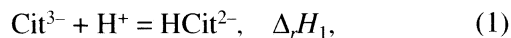
Цель работы – исследование влияния температуры и концентрации фонового электролита на тепловые эффекты ступенчатой диссоциации лимонной кислоты на основании экспериментального определения энтальпии ионизации лимонной кислоты в водном растворе при 288.15, 298.15 и 308.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата калия; расчет стандартных термодинамических характеристик процессов ступенчатой диссоциации кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована кристаллическая лимонная кислота (H_3Cit) квалификации “х.ч.”. Чистота лимонной кислоты проверялась методом потенциометрического титрования H_3Cit раствором KOH и составила 99.90%.

Бескарбонатный раствор KOH и раствор HNO_3 готовили по обычной методике [22] из реактивов марки “х.ч.”; концентрации устанавливали титриметрическим методом [22]. Препарат нитрата калия квалификации “х.ч.” очищали перекристаллизацией из бидистиллята.

Процессы последовательного протонирования аниона Cit^{3-} в водном растворе можно представить схемой:



Как видно из диаграммы равновесий в водном растворе лимонной кислоты (рис. 1), близкие значения констант ступенчатой диссоциации не позволяют выделить такую область рН, где протекал бы только один из процессов. В связи с этим

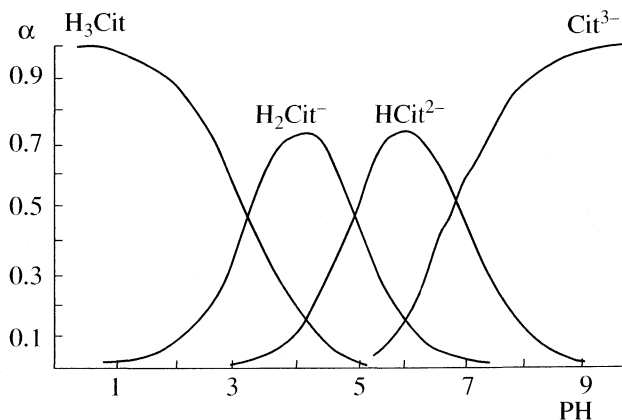


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе лимонной кислоты при $I = 0.0$ и $T = 298.15$ К.

измерялся суммарный тепловой эффект протонирования частиц Cit^{3-} , HCit^{2-} и H_2Cit^- , причем подбор условий при проведении эксперимента осуществляли таким образом, чтобы доля процессов (1)–(3) менялась в серии опытов (при максимальном различии в первом и последнем опыте серии).

Теплоты диссоциации лимонной кислоты определялись по следующей методике. Измерялся суммарный тепловой эффект присоединения протонов к частицам H_2Cit^- , HCit^{2-} и Cit^{3-} в нескольких интервалах рН и на основании этих данных рассчитывали энтальпии диссоциации кислоты по каждой ступени. Измеряли энтальпии взаимодействия лимонной кислоты, нейтрализованной до рН 7.1 (концентрация раствора 1.6125 моль/кг) с растворами азотной кислоты различной концентрации (от 0.00465 до 0.06198 моль/л). Раствор минеральной кислоты помещали в калориметрический стакан, а в ампулу – точную навеску раствора лимонной кислоты с $\text{pH}_{\text{нач}}$ 7.1. Величина рН раствора после смешения реагентов ($\text{pH}_{\text{кон}}$) изменялась в пределах от 5.9 до 1.8. Измерения проводили при трех значениях ионной силы $I = 0.5, 1.0, 1.5$ (KNO_3) и температурах 288.15, 298.15 и 308.15 К. Также были измерены тепловые эффекты разведения раствора лимонной кислоты с рН 7.1 (концентрация раствора 1.6125 моль/кг раствора) в растворах фонового электролита.

Поскольку ионная сила, создаваемая лимонной кислотой в стакане после разбивания ампулы, в серии опытов менялась в пределах от 0.01 до 0.1, в каждом опыте добавляли различное количество фонового электролита. В связи с этим тепловые эффекты разведения измеряли в трех интервалах концентраций KNO_3 : 0.4–0.5, 0.9–1.0, 1.4–1.5 моль/л при трех температурах. Количество опытов в каждой серии было не менее четырех. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95. На основании экспериментальных данных получены эмпирические выражения, связывающие теплоты разведения с ионной силой раствора для каждого интервала разведений

$$\Delta H_{\text{дл}} = a + bI. \quad (4)$$

Тепловые эффекты диссоциации лимонной кислоты при 298.15 К были определены ранее [23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Суммарный тепловой эффект протонирования (процессы (1)–(3)) в ходе калориметрического опыта рассчитывали на моль лимонной кислоты:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{сум}} &= \Delta_r H_{\text{см}} - \Delta_r H_{\text{разв}}, \\ \Delta_r H_{\text{расч}} &= \Delta[\text{OH}^-]\Delta H_w + \Delta[\text{Cit}^{3-}]\Delta_r H_1 + \end{aligned} \quad (5)$$

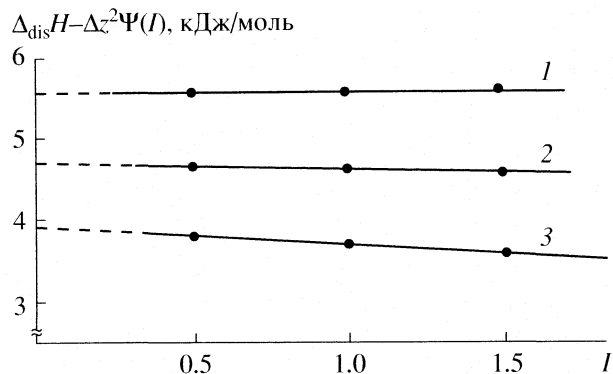


Рис. 2. Графическое определение тепловых эффектов диссоциации лимонной кислоты по первой ступени при $I = 0.0$ и $T = 288.15$ (1), 298.15 (2) и 308.15 К (3).

$$+ \Delta[\text{HCit}^{2-}]\Delta_r H_2 + \Delta[\text{H}_2\text{Cit}^-]\Delta_r H_3 / c_{\text{H}_3\text{Cit}}^0,$$

где $\Delta[\text{OH}^-]$, $\Delta[\text{Cit}^{3-}]$, $\Delta[\text{HCit}^{2-}]$, $\Delta[\text{H}_2\text{Cit}^-]$ – разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц; $c_{\text{H}_3\text{Cit}}^0$ – общая концентрация лимонной кислоты с учетом разведения до объема калориметрической жидкости; $\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$ – мольные тепловые эффекты процессов протонирования частиц H_2Cit^- , HCit^{2-} и Cit^{3-} соответственно; ΔH_w – мольный тепловой эффект нейтрализации сильной кислоты сильным основанием; причем вклад этого последнего процесса не превышал 0.01% от экспериментально измеренной величины.

На основании экспериментальных данных, представленных в табл. 1, осуществляли поиск ступенчатых теплот ионизации лимонной кислоты. Расчет выполняли по программе “HEAT” [24]. Погрешности в величинах $\Delta_{\text{dis}} H$ увеличены по сравнению с вычисленными по методу наименьших квадратов, поскольку погрешность работы установки не позволяет дать их меньше, чем ± 0.2 кДж/моль.

Стандартные тепловые эффекты ступенчатой ионизации лимонной кислоты найдены экстраполяцией экспериментально полученных величин теплот диссоциации лимонной кислоты (табл. 2) к нулевой ионной силе раствора по уравнению [21]:

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^0 + bI. \quad (6)$$

На рис. 2 представлены в качестве примера результаты графической обработки экспериментальных данных по теплотам диссоциации частицы H_3Cit для температур 288.15–308.15 К с помощью уравнения (6). Как можно видеть, точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат отрезки, равные тепловым эффектам диссоциации частицы H_3Cit при нулевой ионной силе. Оптимальное положение прямых найдено по методу наимень-

Таблица 1. Исходные экспериментальные данные по теплотам взаимодействия раствора H_3Cit ($c = 1.6125$ моль/кг р-ра) с раствором HNO_3 ($c = 0.00465\text{--}0.06198$ моль/л р-ра) $T = 288.15$ и 308.15 К

| c_{HNO_3} , МОЛЬ/Л | $I = 0.5$ | | $I = 1.0$ | | $I = 1.5$ | |
|--------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|
| | $m_{\text{H}_3\text{Cit}}$, Г | $\Delta_r H_{\text{см}} - \Delta_r H_{\text{раз}}$, кДж/МОЛЬ | $m_{\text{H}_3\text{Cit}}$, Г | $\Delta_r H_{\text{см}} - \Delta_r H_{\text{раз}}$, кДж/МОЛЬ | $m_{\text{H}_3\text{Cit}}$, Г | $\Delta_r H_{\text{см}} - \Delta_r H_{\text{раз}}$, кДж/МОЛЬ |
| $T = 288.15$ К | | | | | | |
| 0.00468 | 0.49780 | 0.799 | 0.49958 | 0.762 | 0.50330 | 0.912 |
| 0.00930 | 0.49850 | 1.686 | 0.49830 | 1.849 | 0.49930 | 2.010 |
| 0.01395 | 0.50315 | 2.169 | 0.50200 | 3.207 | 0.50525 | 3.208 |
| 0.01860 | 0.49920 | 3.126 | 0.49745 | 3.956 | 0.50230 | 4.626 |
| 0.02323 | 0.50385 | 4.313 | 0.49870 | 5.169 | 0.50230 | 5.860 |
| 0.02786 | 0.50075 | 5.549 | 0.50385 | 6.935 | 0.50320 | 7.364 |
| 0.03095 | 0.49700 | 6.606 | 0.49820 | 8.077 | 0.49795 | 8.440 |
| 0.03400 | 0.50359 | 7.434 | 0.49930 | 8.746 | 0.50155 | 9.445 |
| 0.03860 | 0.50080 | 8.844 | 0.50315 | 10.361 | 0.50045 | 10.902 |
| 0.04320 | 0.50415 | 10.108 | 0.49835 | 11.603 | 0.50215 | 11.984 |
| 0.04775 | 0.49862 | 11.565 | 0.50265 | 12.672 | 0.50120 | 12.785 |
| 0.05268 | 0.49810 | 12.734 | 0.50165 | 13.811 | 0.50215 | 14.871 |
| $T = 308.15$ К | | | | | | |
| 0.00468 | 0.49800 | -0.226 | 0.49715 | -0.026 | 0.49980 | 0.175 |
| 0.00930 | — | — | 0.49845 | 0.235 | 0.50150 | 0.535 |
| 0.01395 | 0.49910 | -0.285 | 0.50015 | 0.520 | 0.49700 | 0.928 |
| 0.01860 | 0.50430 | -0.060 | 0.50285 | 0.952 | 0.50265 | 1.223 |
| 0.02323 | 0.50220 | 0.437 | 0.49935 | 1.612 | 0.49947 | 2.760 |
| 0.02786 | 0.49805 | 1.169 | 0.49425 | 2.552 | 0.49720 | 3.394 |
| 0.03095 | 0.50245 | 1.670 | 0.49955 | 3.108 | 0.49950 | 4.105 |
| 0.03400 | 0.49740 | 2.288 | 0.49710 | 3.910 | 0.49680 | 4.588 |
| 0.03860 | 0.49925 | 3.058 | 0.50225 | 4.773 | 0.50355 | 5.724 |
| 0.04320 | 0.50390 | 3.867 | 0.49760 | 5.707 | 0.49990 | 6.518 |
| 0.04775 | 0.49730 | 4.845 | 0.49910 | 6.668 | 0.49690 | 7.524 |
| 0.05237 | 0.49900 | 5.500 | 0.49575 | 7.300 | 0.49960 | 8.512 |
| 0.05689 | 0.50400 | 6.191 | 0.49785 | 8.198 | 0.49760 | 9.158 |
| 0.06118 | 0.49645 | 6.613 | 0.50505 | 8.397 | 0.50180 | 9.516 |
| 0.00465 | 0.50150 | 0.135 | 0.49705 | 0.33 | 0.49950 | 0.508 |

ших квадратов. Стандартные энтальпии ступенчатой диссоциации лимонной кислоты приведены в табл. 3.

Большой экспериментальный материал по изучению температурной зависимости констант диссоциации слабых кислот и оснований [21, 25, 26] показывает, что на кривой зависимости $\lg K$ от T наблюдается экстремум. Анализ этой кривой позволяет отметить, что с увеличением температуры происходит рост константы диссоциации вплоть до достижения максимального значения; процесс же диссоциации кислот в этой области температур эндотермичен. При дальнейшем увеличении температуры $K_{\text{дис}}$ уменьшается, а процесс

ионизации становится экзотермичным. Следовательно, в точке максимума тепловой эффект реакции равен нулю.

Анализ зависимости стандартных энтальпий ступенчатой диссоциации лимонной кислоты от температуры показал, что процесс диссоциации кислоты по первой и второй ступеням эндотермичен при 288.15, 298.15, 308.15 К; по третьей ступени $\Delta_{\text{дис}}H > 0$ только при температурах < 288.15 К. Увеличение температуры во всех случаях приводит к уменьшению эндотермичности процесса. В частности, тепловые эффекты диссоциации частицы HCit^{2-} при $I = 0.5$ (KNO_3) эндотермичны при 288.15, а при $T = 308.15$ К уже экзотермичны, т.е.

Таблица 2. Термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации лимонной кислоты при $T = 298.15$ К, 288.15 К и 308.15 К и различных значениях ионной силы

| I | pK | ΔG , кДж/моль | $\Delta_r H$, кДж/моль | $-\Delta S$, Дж/(моль К) |
|------------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|
| $T = 298.15$ К | | | | |
| $H_3Cit = H_2Cit^- + H^+$ | | | | |
| 0 | 3.13 ± 0.01 | 17.86 ± 0.06 | 4.67 ± 0.3 | 44.2 ± 0.9 |
| 0.5 | 2.74 ± 0.05 | 15.63 ± 0.3 | 5.27 ± 0.2 | 34.8 ± 1.2 |
| 1.0 | 2.78 ± 0.05 | 15.86 ± 0.3 | 5.46 ± 0.2 | 34.9 ± 1.1 |
| 1.5 | 2.91 ± 0.05 | 16.60 ± 0.3 | 5.41 ± 0.2 | 37.5 ± 1.1 |
| $H_2Cit^- = HCit^{2-} + H^+$ | | | | |
| 0 | 4.81 ± 0.01 | 27.44 ± 0.06 | 3.52 ± 0.3 | 80.3 ± 0.9 |
| 0.5 | 4.06 ± 0.05 | 23.17 ± 0.3 | 5.06 ± 0.2 | 60.07 ± 1.1 |
| 1.0 | 4.15 ± 0.05 | 23.86 ± 0.3 | 5.68 ± 0.2 | 60.4 ± 1.1 |
| 1.5 | 4.25 ± 0.05 | 24.25 ± 0.3 | 5.94 ± 0.2 | 61.3 ± 1.1 |
| $HCit^{2-} = Cit^{3-} + H^+$ | | | | |
| 0 | 6.44 ± 0.01 | 36.75 ± 0.06 | -2.32 ± 0.3 | 131.1 ± 0.9 |
| 0.5 | 5.17 ± 0.05 | 29.50 ± 0.3 | 0.24 ± 0.2 | 98.1 ± 1.1 |
| 1.0 | 5.32 ± 0.05 | 30.36 ± 0.3 | 1.43 ± 0.2 | 97.0 ± 1.1 |
| 1.5 | 5.46 ± 0.05 | 31.15 ± 0.3 | 2.8 ± 0.2 | 97.5 ± 1.1 |
| $T = 288.15$ К | | | | |
| $H_3Cit = H_2Cit^- + H^+$ | | | | |
| 0 | 3.16 ± 0.01 | 17.43 ± 0.06 | 5.42 ± 0.3 | 41.7 ± 0.9 |
| 0.5 | 2.87 ± 0.05 | 15.83 ± 0.3 | 6.00 ± 0.2 | 34.1 ± 1.2 |
| 1.0 | 2.92 ± 0.05 | 16.10 ± 0.3 | 5.97 ± 0.2 | 35.2 ± 1.1 |
| 1.5 | 3.05 ± 0.05 | 16.82 ± 0.3 | 6.15 ± 0.2 | 37.0 ± 1.1 |
| $H_2Cit^- = HCit^{2-} + H^+$ | | | | |
| 0 | 4.83 ± 0.01 | 26.64 ± 0.06 | 5.78 ± 0.3 | 72.4 ± 0.9 |
| 0.5 | 4.19 ± 0.05 | 23.11 ± 0.3 | 6.65 ± 0.2 | 57.1 ± 1.1 |
| 1.0 | 4.29 ± 0.05 | 23.66 ± 0.3 | 6.83 ± 0.2 | 58.4 ± 1.1 |
| 1.5 | 4.40 ± 0.05 | 24.26 ± 0.3 | 6.62 ± 0.2 | 61.2 ± 1.1 |
| $HCit^{2-} = Cit^{3-} + H^+$ | | | | |
| 0 | 6.42 ± 0.01 | 35.40 ± 0.06 | -0.35 ± 0.3 | 124.1 ± 0.9 |
| 0.5 | 5.18 ± 0.05 | 28.57 ± 0.3 | 2.05 ± 0.2 | 92.0 ± 1.1 |
| 1.0 | 5.36 ± 0.05 | 29.56 ± 0.3 | 4.30 ± 0.2 | 87.7 ± 1.1 |
| 1.5 | 5.52 ± 0.05 | 30.44 ± 0.3 | 4.20 ± 0.2 | 91.1 ± 1.1 |
| $T = 308.15$ К | | | | |
| $H_3Cit = H_2Cit^- + H^+$ | | | | |
| 0 | 3.11 ± 0.01 | 18.34 ± 0.06 | 4.03 ± 0.3 | 46.4 ± 0.9 |
| 0.5 | 2.62 ± 0.05 | 15.45 ± 0.3 | 4.68 ± 0.2 | 35.0 ± 1.2 |
| 1.0 | 2.70 ± 0.05 | 15.92 ± 0.3 | 4.67 ± 0.2 | 36.5 ± 1.1 |
| 1.5 | 2.81 ± 0.05 | 16.57 ± 0.3 | 4.61 ± 0.2 | 38.8 ± 1.1 |
| $H_2Cit^- = HCit^{2-} + H^+$ | | | | |
| 0 | 4.79 ± 0.01 | 28.25 ± 0.06 | 1.78 ± 0.3 | 85.9 ± 0.9 |
| 0.5 | 3.93 ± 0.05 | 23.18 ± 0.3 | 3.60 ± 0.2 | 63.5 ± 1.1 |
| 1.0 | 3.97 ± 0.05 | 23.41 ± 0.3 | 4.33 ± 0.2 | 61.9 ± 1.1 |
| 1.5 | 4.10 ± 0.05 | 24.18 ± 0.3 | 4.62 ± 0.2 | 63.5 ± 1.1 |
| $HCit^{2-} = Cit^{3-} + H^+$ | | | | |
| 0 | 6.46 ± 0.01 | 38.10 ± 0.06 | -4.45 ± 0.3 | 138.1 ± 0.9 |
| 0.5 | 5.15 ± 0.05 | 30.37 ± 0.3 | -1.41 ± 0.2 | 103.1 ± 1.1 |
| 1.0 | 5.23 ± 0.05 | 30.84 ± 0.3 | -0.18 ± 0.2 | 100.7 ± 1.1 |
| 1.5 | 5.40 ± 0.05 | 31.85 ± 0.3 | 0.63 ± 0.2 | 101.3 ± 1.1 |

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации лимонной кислоты

| T | pK° | ΔG° , кДж/моль | $\Delta_r H^{\circ}$, Дж/моль | $-\Delta S^{\circ}$, Дж/(моль К) | $-\Delta C_p^{\circ}$, Дж/(моль К) |
|----------------------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| $H_3Cit = H_2Cit^{-} + H^{+}$ | | | | | |
| 288 | 3.16 ± 0.01 | 17.42 ± 0.6 | 5.42 ± 0.30 | 41.7 ± 0.9 | 70 ± 21 |
| 298 | 3.13 ± 0.01 | 17.86 ± 0.6 | 4.67 ± 0.30 | 44.2 ± 0.9 | |
| 308 | 3.11 ± 0.01 | 18.34 ± 0.6 | 4.03 ± 0.30 | 46.4 ± 0.9 | |
| $H_2Cit^{-} = HCit^{2-} + H^{+}$ | | | | | |
| 288 | 4.83 ± 0.01 | 26.64 ± 0.6 | 5.78 ± 0.30 | 72.4 ± 0.9 | 200 ± 21 |
| 298 | 4.81 ± 0.01 | 27.44 ± 0.6 | 3.52 ± 0.30 | 80.3 ± 0.9 | |
| 308 | 4.79 ± 0.01 | 28.25 ± 0.6 | 1.78 ± 0.30 | 85.9 ± 0.9 | |
| $HCit^{2-} = Cit^{3-} + H^{+}$ | | | | | |
| 288 | 6.42 ± 0.01 | 35.40 ± 0.6 | -0.35 ± 0.30 | 124.1 ± 0.9 | 205 ± 21 |
| 298 | 6.44 ± 0.01 | 36.75 ± 0.6 | -2.32 ± 0.30 | 131.1 ± 0.9 | |
| 308 | 6.46 ± 0.01 | 38.10 ± 0.6 | -4.45 ± 0.30 | 138.1 ± 0.9 | |

в интервале температур от 298.15 до 308.15 К происходит изменение знака теплового эффекта диссоциации частицы $HCit^{2-}$ при температуре Θ . Температуру (Θ), при которой тепловой эффект изменяет знак, можно рассчитать по уравнению:

$$\Theta = 298.15 - \Delta H_{298.15}^{\circ} / (\Delta C_p^{\circ}). \quad (7)$$

Анализ данных по температурной зависимости теплот диссоциации лимонной кислоты показал, что с увеличением концентрации фонового электролита (нитрата калия) происходит сдвиг Θ в область более высоких температур. Эта закономерность отмечается и при изучении дикарбоновых кислот (например, H_2Suc) и при исследовании оксикислот (например, H_2Tart) [23]. Температурный коэффициент энтальпии диссоциации ΔC_p также заметно меняется с ростом ионной силы. Это, по-видимому, связано с тем, что при больших концентрациях электролита сказывается недостаток молекул воды в растворе, что уменьшает вклад “замораживания” в гидратных оболочках ионов и приводит к уменьшению абсолютной величины ΔC_p .

Увеличение температуры приводит к усилению хаотического, теплового движения молекул воды, способствующего разрушению ее структуры, поэтому ориентация молекул вокруг ионов облегчается и при постоянной ионной силе возрастания температуры приводит к более отрицательным значениям $\Delta_{dis}S$; это подтверждают данные табл. 2.

Изменение энтропии в процессе диссоциации лимонной кислоты значительно по абсолютной величине, причем возрастание заряда анионной частицы резко сказывается на величине $\Delta_{dis}S^{\circ}$. С повышением температуры эффект структурирования воды анионными частицами проявляется

сильнее, что вызывает уменьшение энтропии ионизации. Повышение заряда частицы приводит к более резкому изменению $\Delta_{dis}S$ с ростом температуры.

С увеличением концентрации “фоновый электролит” температура влияет в меньшей степени, а значение $\Delta_{dis}S$ по абсолютной величине уменьшается. Энтропия диссоциации убывает в ряду 3,3-пентаметиленглутаровая, 3-изопропилглутаровая, 3-метилглутаровая, глутаровая, трикарбоновая и для лимонной кислоты [23], как по первой, так и по второй ступени. Это связано с тем, что в ряду замещенных глутаровых кислот происходит увеличение полярности заместителей. Алкильные группы, обладающие (+F)-эффектом (эффект поля), способствуют увеличению $\Delta_{dis}S$, а заместители с (-F)-эффектом уменьшают $\Delta_{dis}S$ по сравнению с незамещенной кислотой. Обратный эффект оказывает полярность заместителей на величину $\Delta_{dis}H$. Усиление (-F)-эффекта (ослабление (+F)-эффекта) приводит к большей ориентирующей способности исходной диссоциирующей частицы и, как следствие, к возрастанию $\Delta_{dis}H$.

Немонотонное изменение $\Delta_{dis}G$ в рассматриваемом ряду связано с тем, что пространственные эффекты алкильных групп в гораздо большей степени уменьшают величину $\Delta_{dis}G_1$, нежели (+I) – индукционный эффект, (+F)-эффекты этих групп увеличивают ее, тогда как (-I)-, (-F)-эффекты гидроксильной и карбоксильной группы значительны. Величина $\Delta_{dis}G_2$ монотонно убывает, так как в этом ряду нарастает полярность кислот, алкильные группы при диссоциации по второй ступени экранируют отрицательно заряженные COO^- -группы и увеличивают $\Delta_{dis}G_2$ при переходе от глутаровой к 3,3-пентаметиленглутаровой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Norman I., Christer E., Weldon Alice S., Patterson A.L. // *Acta crystallogr.* 1960. V. 13. № 5. P. 426.
2. Roelofsen G., Kantera J.A. // *Cryst. Struct. Commun.* 1972. № 1. P. 23.
3. Simms H.S. // *J. Phys. Chem.* 1928. V. 32. P. 1121.
4. Muus J., Lebel H. // *Kgl. Danske Videnskab Selskab, Mat-fys Medd.* 1936. № 19. P. 13.
5. Grzybowski A.K., Tate S.S., Datta S.P. // *J. Chem. Soc(A).* 1970. P. 241.
6. Bates R.G., Pinching G.D. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1949. V. 71. P. 1274.
7. Li N.C., Lindenbaum A., White J.M. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1959. V. 12. P. 122.
8. Okac A., Kolazik Z. // *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1959. V. 24. P. 1.
9. Warner R.G., Weber I. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. V. 75. P. 5086.
10. Campi E., Ostacoli G., Meirone M., Saini G. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. V. 26. P. 553.
11. Tate S.S., Grzybowski A.K., Datta S.P. // *J. Chem. Soc.* 1965. P. 3905.
12. Флянтикова Г.В., Короленко Л.И. // *Журн. физ. химии.* 1978. Т. 52. № 11. С. 2760.
13. Ramamoorthy S., Manning P.G. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. P. 1571.
14. Heinz E. // *Biochem. Z.* 1951. P. 314.
15. Bates R.G., Bower V.E. // *J. Res. Nat. Bur. Stant.* 1954. V. 53. P. 283.
16. Timberlake C.F. // *J. Chem. Soc.* 1964. P. 5078.
17. Скорик Н.А., Кумок В.Н. // *Журн. неорганической химии.* 1971. Т. 16. № 7. С. 3098.
18. Dawies C.W., Hoyle B.E. // *J. Chem. Soc.* 1953. P. 4134.
19. Велоедова Т.В., Казанова Л.В., Скорик Н.А. // *Журн. неорганической химии.* 1972. Т. 17. № 6. С. 1580.
20. Rajan K.S., Marteel A.E. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. P. 462.
21. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200.
22. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 235.
23. Крутов Д.В. Термодинамика протолитических равновесий в водных растворах янтарной, винной, лимонной и этилендиитиодиуксусной кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1997. С. 201.
24. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Сборник. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск. 1985. С. 219.
25. Кочергина Л.А. Термодинамические характеристики некоторых реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТИ, 1967. С. 150.
26. Гаравин В.Ю. Термодинамика реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах имидазола, бензимидазола, гистамина, L-гистидина и α -аланина. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТИ, 1985. С. 176.

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА В ОБЛАСТИ 50–300 см⁻¹ И ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

© 2008 г. З. С. Клеменкова*, Т. А. Новскова**, А. К. Лященко***

Российская академия наук

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

**Институт радиотехники и электроники, Фрязино

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

E-mail: aklyas@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2006 г.

Измерены ИК-спектры поглощения водных растворов диметилсульфоксида для концентраций от 100% H₂O до 100% ДМСО в диапазоне 50–500 см⁻¹. Для описания спектров поглощения (α) в интервале 50–300 см⁻¹ использована теоретическая схема ограниченных ротаторов. Развита модель, где процесс ориентационной релаксации в растворе связан с единичными поворотами молекул H₂O и ДМСО на фиксированные малые и(или) большие углы в единой сетке Н-связей, состоящей из нескольких в разной степени упорядоченных подсистем. Показано согласие расчетных спектров поглощения с данными эксперимента для дальней ИК-области. Установлено замедление элементарных движений молекул при переходе от чистого диметилсульфоксида к его водным растворам. Выделены особенности гидрофильной и гидрофобной гидратации полярных и неполярных групп молекул ДМСО.

Жидкий диметилсульфоксид (ДМСО) и его водные растворы относятся к наиболее распространенным растворителям в органической химии и тонкой химической технологии. Имеется достаточно много публикаций о межмолекулярных взаимодействиях, структуре и физико-химических свойствах водных растворов ДМСО. Диэлектрическая спектроскопия также использована для этих целей. Комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов ДМСО исследована в дециметровом, сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн [1–3]. В миллиметровой области экспериментально изучено поглощение водных растворов ДМСО [4]. В то же время до сих пор отсутствуют данные о поглощении на более высоких частотах в области 50–300 см⁻¹. Они являются необходимыми при анализе элементарных молекулярно-кинетических процессов, которые определяют область ориентационной поляризации.

Для описания этих процессов можно использовать молекулярные модели в рамках теории линейного диэлектрического отклика. В разных вариантах они применялись как для жидких H₂O и ДМСО, так и для их смесей. В работах [4, 5] использована модель ограниченных ротаторов/обобщенной диффузии (ОР/ОД), в работах [5–8] применена так называемая “гибридная” модель. Указанные модели описывают предельный случай, где присутствует свободное вращение частиц. Для чистой воды по данным [9] более приемлемой явля-

ется модель, где процесс ориентационной релаксации связан не со свободными вращениями, а с единичными поворотами молекул на фиксированные малые и(или) большие углы. Развита общая теоретическая схема ограниченных ротаторов/ограниченных ротаторов (ОР₁/.../ОР_{*n*}), которая применена для описания спектров поглощения и комплексной диэлектрической проницаемости воды [9–11].

Свободные вращения еще менее вероятны для более крупных по размеру частиц, для которых характерны диполь-дипольные взаимодействия или направленные Н-связи. В работе [12] модель ОР₁/ОР₂ применена к описанию спектров комплексной диэлектрической проницаемости и поглощения дипольных жидкостей во всей области ориентационной поляризации. Наличие данных для исходных компонентов H₂O и ДМСО позволило обобщить модель ОР₁/.../ОР_{*n*} на случай водных растворов неэлектролитов (включая ДМСО) и сделать некоторые оценки [13]. В то же время практически полное отсутствие экспериментальных данных о поглощении и(или) диэлектрической проницаемости во всей области ориентационной поляризации растворов ДМСО (в первую очередь, в области 50–300 см⁻¹) делает невозможным количественное описание спектров и получение характеристик элементарных структурно-кинетических процессов. Вышеизложенное определяет необходимость систематических экспери-

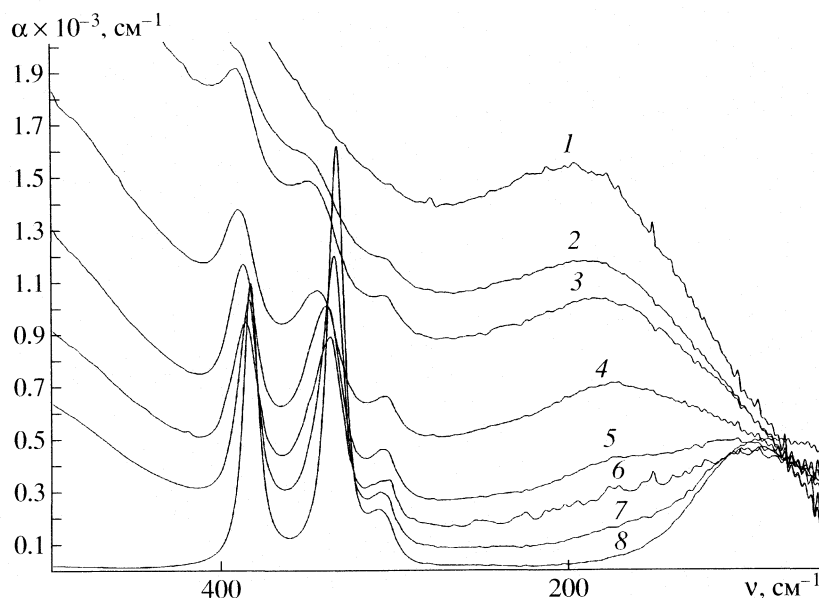


Рис. 1. Экспериментальные спектры поглощения водных растворов ДМСО для концентраций 0 (1), 6.4 (2), 12 (3), 20.5 (4), 37.5 (5), 50.4 (6), 69.4 (7), 100 (8) мол. % ДМСО; α – коэффициент поглощения.

ментальных исследований поглощения водных растворов неэлектролитов не только в микроволновой, но и в дальней ИК-области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерены длинноволновые инфракрасные спектры поглощения водных растворов диметилсульфоксида для концентраций от 100% H_2O до 100% ДМСО в диапазоне $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Спектры получены на ИК-фурье-спектрометре Magna-IR 750 Nicolet. Число сканирований составляло 1024 при разрешении 4 см^{-1} . Для измерений использовалась разборная кювета с окнами из полиэтилена. Толщина слоя образца 10 мкм . Температура в кюветном отделении поддерживалась в пределах $27 \pm 1^\circ\text{C}$. Кюветное отделение, в котором находился образец, непрерывно продувалось сухим воздухом, препятствуя тем самым локальному разогреву образца. Полученные нами спектры воды практически совпадают с полученными другими исследователями. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду, полученную на установке ELIX 3. Диметилсульфоксид перегоняли над гидридом кальция. Содержание воды определяли методом Фишера. После очистки содержание воды в ДМСО составило $0.08\text{--}0.1\%$.

Полученные спектральные зависимости представлены на рис. 1. В спектрах хорошо выделяются полосы, отвечающие внутримолекулярным колебаниям ДМСО ($300\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и межмолекулярным движениям молекул ДМСО и H_2O ($300\text{--}50\text{ см}^{-1}$). Интенсивность и положение полос меняются при изменении концентрации компонентов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СПЕКТРОВ

Используемые в расчете спектров поглощения теоретические формулы для модели $\text{OP}_1/\dots/\text{OP}_n$ приведены в [9–11]. В рассматриваемом случае растворов неэлектролитов эти формулы должны быть записаны для нескольких фракций разных молекул с отличающимися дипольными моментами, моментами инерции и параметрами элементарных структурно-кинетических процессов. Тем самым, по сравнению с вариантом для воды, в случае раствора увеличивается число рассматриваемых фракций. Могут быть введены также добавочные фракции “ограниченных ротаторов” того и(или) другого компонента, определяющие изменение состояния молекул H_2O и ДМСО в процессе сольватации (гидратации).

Таким же образом, как и для чистых жидкостей, рассматриваются повороты молекул на малые и большие углы β_j вокруг осей, связанных с центром тяжести молекулы или других осей “решетки”, и τ_j – “время жизни” в рассматриваемом состоянии. Время $\tau_j = \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$. Эффективные моменты инерции

$$I_K = 2I_{\perp 1}I_{\perp 2}/(I_{\perp 1} + I_{\perp 2}),$$

где $I_{\perp 1}, I_{\perp 2}$ – моменты инерции относительно осей, перпендикулярных оси симметрии молекулы и направлению дипольного момента, R_j – доли молекул каждой подсистемы ($R_j = N_j/\Sigma N_j$, где N – количество молекул в 1 см^3). Количество молекул подансамбля j в 1 см^3 раствора N_j определяется концентрацией раствора и долей молекул подси-

Таблица 1. Параметры чистых жидкостей, использованные при расчете спектральных свойств растворов при 298 К

| Жидкость | n_{∞}^2 | ϵ_s | ρ , гсм ⁻³ | $I \times 10^{-40}$, гсм ² А/В/С | $I_K \times 10^{-40}$, г см ² | ν_L , см ⁻¹ | β_j^0 | R_j , % | τ_j , пс |
|-----------------------|----------------|--------------|-------------------------------|--|--|-------------------------------|-------------|-----------|---------------|
| H ₂ O | 1.78 | 78.4 | 0.998 | A: 1.022 | 1.5165 | 200 | 110.0 | 62.0 | 0.273 |
| | | | | B: 1.918 | | 670 | 19.5 | 38.0 | 1.8 |
| | | | | C: 2.937 | 9.63 | 200 | 33.7 | 38.0 | 0.273 |
| A ₁ : 9.63 | 150.0 | 68 | 19.0 | 89.6 | | 2.2 | | | |
| 105.0 | | 74.0 | 55.0 | 10.4 | | 0.95 | | | |
| 123.0 | | 84.0 | 17.5 | 89.6 | | 4.0 | | | |
| DMCO | 2.183 | 48 | 1.101 | 210.0 | 150.0 | 74.0 | 50.0 | 10.4 | 0.95 |
| | | | | 105.0 | | | 15.4 | 89.6 | 4.2 |
| | | | | 123.0 | | | 50.0 | 10.4 | 0.98 |
| | | | | 210.0 | | | 50.0 | 10.4 | 0.98 |

Обозначения: I_A, B, C – момент инерции относительно соответствующих главных осей молекулы, I_K – эффективный момент инерции при вращении молекулы относительно осей, перпендикулярных оси симметрии молекулы и совпадающего с ней направления дипольного момента, I_{A1} – момент инерции молекулы воды при ее вращении относительно оси, проходящей через атомы водорода [9, 10], ν_L – соответствует частоте, на которой поглощение максимально. Для ДМСО приведены значения ν_L по данным расчета при 293 К [12] (верхнее значение) и 298 К (два варианта); M – молекулярная масса, для H₂O: $M = 18$, $\mu_0 = 1.84$ D, для ДМСО: $M = 78$, $\mu_0 = 3.96$ D.

стемы j своей фракции (R_j), состоящей из двух подансамблей. Если в трехфракционной схеме отдельно рассматривается вода в области гидрофобной и гидрофильной гидратации (с числом гидратации h), тогда количество объемной и “гидрофобной” воды ($N_1 + N_2$) = $N_{H_2O} - (N_5 + N_6)$, “гидрофильной” воды ($N_5 + N_6$) = $h(N_3 + N_4)$, где N_3, N_4 – количество молекул ДМСО в 1 см⁻³ раствора.

Указанные параметры отражают характеристики движения молекул воды и ДМСО в разных конфигурациях. В данном случае объемная вода и вода в области гидрофобной гидратации рассматривается как одна фракция, для которой вводятся параметры модели (с индексами $j = 1, 2$), отражающие два состояния молекул в этой фракции. Доля молекул в первом состоянии $R_1 = 1 - R_2$. Индексы $j = 3, 4$ соответствуют двум состояниям молекул растворенного вещества, где $R_3 = 1 - R_4$. Индексы $j = 5, 6$ соответствуют двум состояниям молекул воды в области гидрофильной гидратации, где $R_5 = 1 - R_6$. Тем самым для каждой фракции устанавливаются два характерных состояния с отличающимися параметрами молекулярно-кинетического движения.

Комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ^* и коэффициент поглощения α определяется уравнениями [9–11]:

$$(\epsilon^* - n_{\infty}^2)(2\epsilon^* + n_{\infty}^2) = 12\pi\epsilon^*\chi^*, \quad (1)$$

$$\alpha(\nu) = 4\pi\nu \text{Im}\{(\epsilon^*(\nu))^{1/2}\}, \quad (2)$$

где n_{∞} – показатель преломления раствора в оптическом диапазоне (он рассчитывается по аддитив-

ной схеме [4]), α приведен в см⁻¹ и характеризует ослабление амплитуды проходящей волны в $e^{-\alpha z}$ раз на расстоянии z . Комплексная диэлектрическая восприимчивость $\chi^* = \chi' + i\chi''$ рассчитывается по формулам, приведенным в [9].

Время дебаевской релаксации τ_D связано с параметрами модели R_j, β_j, τ_j всех фракций раствора. Здесь рассматривается вариант, когда в растворах реализуется один коллективный дебаевский (или близкий ему) релаксационный процесс; $\tau_D = 1/(2\pi c\nu_D)$, где ν_D – волновое число, соответствующее частоте, на которой $\epsilon''(\nu)$ имеет максимум. Этот случай полностью соответствует экспериментальным данным в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн [1, 2].

Параметры R_j, β_j, τ_j подбираются таким образом, чтобы точно описать спектры α во всем интервале частот и концентраций и получить значение τ_D растворов ДМСО, известное из эксперимента. Исходные параметры, необходимые в расчетах, приведены в табл. 1. Результаты расчетов спектральных изменений α в растворах ДМСО приведены на рис. 2, 3 и в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2. представлены спектры поглощения жидкого ДМСО, полученные при 293 К, 298 К (расчеты) и ~300 К (эксперимент для разных образцов). Приведены экспериментальные данные поглощения ДМСО в миллиметровой области при 293 К [4]. Кривая 5 соответствует предыдущему расчету [12] при 293 К, когда спектры рассчитывались только с использованием экспери-

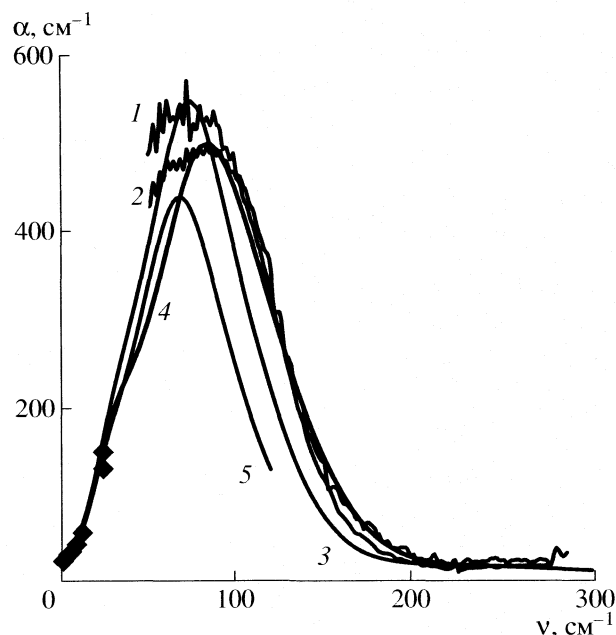


Рис. 2. Спектры поглощения жидкого ДМСО: 1, 2 – эксперимент, 3, 4 – расчет по модели ОР/ОР при 298 К (варианты 2 и 3 из табл. 1), 5 – расчет при 293 К, точки – эксперимент [4] при 293 К.

ментальных данных в миллиметровой области [4] и значений времени диэлектрической релаксации τ_D [1, 2] (при отсутствии экспериментальных спектров на более высоких частотах). Кривые 3 и 4 отвечают теоретическим оценкам, которые соответствуют экспериментальным спектрам ДМСО для различных образцов (кривая 1 по данным [15] и кривая 2). Из табл.1 видно, что параметры элементарных процессов не сильно отличаются между собой для всех приведенных вариантов.

Наличие данных для ДМСО и воды, а также спектральных измерений для растворов в области

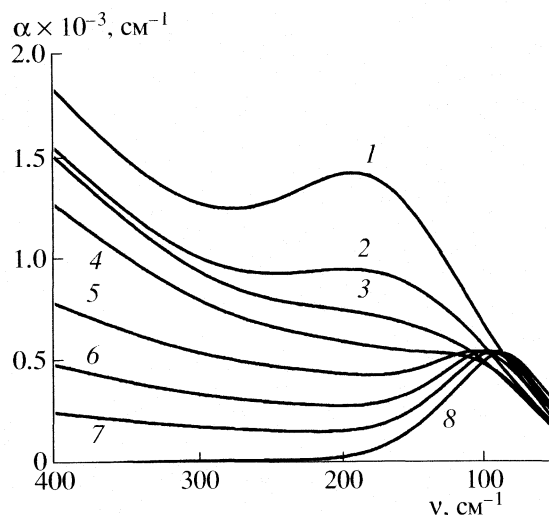


Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов ДМСО, рассчитанные по трехфракционной схеме (табл. 2) для концентраций 0 (1), 6.4 (2), 12 (3), 20.5 (4), 37.5 (5), 50.4 (6), 69.4 (7), 100 (8) мол. % ДМСО.

50–300 cm^{-1} позволяют в настоящей работе оценить параметры элементарных молекулярно-кинетических процессов, характеризующих динамику молекул ДМСО и H_2O в растворах разных концентраций, и рассчитать спектры поглощения во всей области ориентационной поляризации. В проведенных расчетах совместно учитывались изменения с концентрацией вида спектров, коэффициентов α и времени дебаевской релаксации τ_D .

Расчеты спектров растворов можно вести при нескольких отличающихся значениях параметров R_j , τ_j и β_j . В предельных случаях переменными могут предполагаться только значения R_1 и R_2 или R_1 , R_2 и τ_1 (при постоянном τ_2). Во всех этих вариантах удастся описать гидратационные процессы и получить хорошее согласие эксперименталь-

Таблица 2. Параметры молекулярного движения в растворах ДМСО при 298 К

| ДМСО, мол. % | τ_D , пс (опыт) | τ_D , пс (расчет) | R_1 % | R_3 % | τ_1 , пс | τ_2 , пс | τ_3 , пс | τ_4 , пс |
|--------------|----------------------|------------------------|---------|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 0 | 8.27 | 8.24 | 62.0 | – | 1.8 | 0.273 | – | – |
| 6.4 | 19.7 | 19.83 | 68.7 | 99.9 | 3.9 | 0.4 | 6.2 | 1.4 |
| 12.0 | 30.4 | 30.4 | 77.2 | 99.9 | 4.0 | 0.45 | 6.2 | 1.4 |
| 20.5 | 44.4 | 44.25 | 83.4 | 98.7 | 4.0 | 0.5 | 6.2 | 1.4 |
| 37.5 | 56.8 | 56.65 | – | 98.5 | – | – | 6.2 | 1.4 |
| 50.4 | 52.1 | 52.1 | – | 96.1 | – | – | 6.2 | 1.4 |
| 69.4 | 41.2 | 41.2 | – | 93.2 | – | – | 6.1 | 1.4 |
| 100 | 21.1 | 21.1 | – | 89.6 | – | – | 4.0 | 0.97 |

Примечание. $\beta_1 = 19.5^\circ$, $\beta_2 = 33.7^\circ$, $\beta_3 = 17.5^\circ$, $\beta_4 = 50^\circ$, $\beta_5 = 20.5^\circ$, $\beta_6 = 78.5^\circ$; $R_5 = 92.6\%$; $\tau_5 = 6.2$ пс, $\tau_6 = 0.7$ пс; $I_1 = 1.516 \times 10^{-40}$ г см², $I_2 = 9.63 \times 10^{-40}$ г см², $I_{3,4} = 150 \times 10^{-40}$ г см², $I_5 = I_6 = 1.5 \times 10^{-40}$ г см².

ных и расчетных значений τ_D . В то же время падение интенсивности полосы при $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, отвечающей движениям молекул воды на большие углы β , идет слишком быстро по сравнению с экспериментальными спектрами (рис. 1).

Вариант расчета, в котором переменными являются как τ_1 , так и τ_2 , приведен на рис. 3. Исходные параметры для этого расчета указаны в табл. 1 и в приложении к табл. 2. Он дает лучшее соответствие с экспериментальными спектрами, показанными на рис. 1.

Некоторые различия на рис. 1 и рис. 3 имеются в области концентраций ~ 20 мол. % ДМСО. В этой области требуется дальнейшее уточнение параметров. При этом времена диэлектрической релаксации во всей области концентраций находятся достаточно точно (табл. 2). Для первой фракции (объемная вода и вода в области гидрофобной гидратации) характерные углы поворотов β_1 и β_2 , моменты инерции I_1 и I_2 в расчете принимаются такими же, как в чистой воде. Переменные параметры R_1 (или $R_2 = 1 - R_1$) и $\tau_{1,2}$ отражают концентрационные изменения, связанные с переходом от объемной воды к воде в зоне гидрофобной гидратации.

Параметры для воды в зоне гидрофильной гидратации подбираются в расчете (по данным для концентрационной области, где гидрофобная гидратация отсутствует) и, в первом приближении, считаются независимыми от концентрации. Соответственно, для более связанных молекул воды $\beta_5 = 20.5^\circ$, $\tau_5 = 6.2$ пс. Для менее связанных молекул этой фракции $\beta_6 = 78.5^\circ$, $\tau_6 = 0.7$ пс. Эффективные моменты инерции $I_{5,6}$ здесь принимаются такими же, как для молекул либраторов в чистой воде ($I_K = 1.5$). Это значение близко к I для молекул воды, вращающихся вокруг Н-связей. Для молекул ДМСО эффективный момент инерции в растворе $I_{3,4}$, как и ранее [6, 12, 14, 15], принимается постоянным. Изменения параметров R_3 , R_4 и τ_3 (при постоянном τ_4) отражают переход от молекул чистого ДМСО к молекулам неэлектролита, связанным с молекулами воды.

Анализ табл. 2 показывает характерные изменения элементарных молекулярно-кинетических параметров, определяющих гидратационные процессы. Образование сильных Н-связей с молекулами воды, которое наблюдается при переходе от чистого ДМСО к раствору, наглядно проявляется в увеличении значений τ_3 от 4 до 6.2 пс и R_3 от 89.6 до 99.9%. Это свидетельствует о значительном увеличении ориентационной упорядоченности и уменьшении подвижности молекул ДМСО в водном растворе.

Из данных табл. 2 видно изменение состояния молекул воды при образовании гидратной оболочки. Для расчета было принято, что молекулы ДМСО образуют две Н-связи с окружающими

молекулами воды ($h = 2$). В первом приближении величина h считается постоянной в широкой области концентраций растворов. Для такого случая показано, что молекулы воды в области гидрофильной гидратации более связаны в первой координационной сфере ДМСО по сравнению с водой. В растворе $\tau_5 = 6.2$ пс, $\tau_6 = 0.7$ пс, $R_5 = 92.6\%$ при $\tau_1 = 1.8$ пс, $\tau_2 = 0.27$ пс, $R_1 = 62.0\%$ в воде. Значения β_1 и β_3 отличаются не сильно. В то же время величина $\beta_6 = 78.5^\circ$ значительно больше, чем β_2 для воды (табл. 2). Таким образом, по этому параметру переходное состояние молекул воды в гидратной оболочке ДМСО оказывается более "размытым".

Таким образом, изменения воды при гидрофильной гидратации молекул ДМСО имеют довольно сложную природу и не сводятся только к стабилизации или разрушению исходной сетки, одновременно фиксируемыми по всем параметрам. То же самое наблюдается при гидрофобной гидратации. Как видно из табл. 2, углы $\beta_{1,2}$ практически не меняются при переходе от воды к раствору. Значительно более существенными оказываются изменения R_1 , которые характеризуют изменение доли молекул в более совершенных тетраэдрических конфигурациях. Тем самым рост R_1 и τ_1 передает стабилизацию тетраэдрической структуры воды. Из данных табл. 2 следует, что в случае гидрофобной гидратации доля конфигураций воды, связанная со вторым (менее упорядоченным) состоянием сетки, становится меньше по сравнению с чистой водой ($R_2^{\text{H}_2\text{O}} > R_2^{\text{p}}$). Это означает наличие эффекта стабилизации тетраэдрических конфигураций. В то же время по молекулярно-кинетическим характеристикам молекул такие конфигурации сетки Н-связей становятся более устойчивыми. Об этом говорит рост значений τ_2 в начальной концентрационной области, где проявляется гидрофобная гидратация. Таким образом, стабилизационные эффекты также имеют сложную природу. С другой стороны, включение в расчет изменений воды, связанных с гидрофобной гидратацией молекул ДМСО, оказывается необходимым для того, чтобы правильно передать изменения спектров поглощения в дальней ИК-области и времени диэлектрической релаксации τ_D .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaatz U., Pottel R., Schafer M. J. // Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 5623.
2. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф., Шевчук Т.С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 838.

3. *Lyashchenko A.K., Lileev A.S., Novskova T.A., Khar-kin V.S.* // *J. Mol. Liquids*. 2001. V. 93. № 1–3. P. 29.
4. *Новскова Т.А., Гайдук В.И., Кудряшова В.А., Хургин Ю.И.* // *Хим. физика*. 1990. Т. 9. № 1. С. 969.
5. *Новскова Т.А., Лященко А.К.* // *Миллиметровые волны в медицине и биологии*. 12 Рос. симп. с междунар. участием. 2000. М.: ИРЭ РАН, С. 130, 138.
6. *Lyashchenko A.K., Novskova T.A., Gaiduk V.I.* // *J. Mol. Liquids*. 2001. V. 94. P. 1.
7. *Новскова Т.А., Лященко А.К., Гайдук В.И.* // *Миллиметровые волны в биологии и медицине*. 1996. № 8. С. 38.
8. *Новскова Т.А., Лященко А.К., Гайдук В.И.* // *Хим. физика*. 1999. Т. 18. № 3. С. 36.
9. *Лященко А.К., Новскова Т.А.* // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. № 7. С. 1175.
10. *Lyashchenko A.K., Novskova T.A.* // *J. Mol. Liquids*. 2006. V. 125. № 2–3. P. 130.
11. *Лященко А.К., Новскова Т.А.* // *Биомедицинские технология и радиоэлектроника*. 2005. № 1–2. С. 40.
12. *Лященко А.К., Новскова Т.А.* // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 11. С. 1965.
13. *Lyashchenko A.K., Novskova T.A.* // *EMLG Conference "Complex Liquids"*. Book of Paper. UK, Sheffield: Hallam University. 2004. P. 19.
14. *Gaiduk V.I., Novskova T.A., Brekhovskikh V.V.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993. V. 89. № 12. P. 1975.
15. *Клеменкова З.С., Новскова Т.А., Лященко А.К.* // *Тез. докл. XIII Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул*. М.: Изд-во МГУ, С. 104.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 547.979.733

СТУПЕНЧАТОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ
ДИХЛОР(5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНАТ)ГАФНИЙ(IV)–
ПИРИДИН–ТОЛУОЛ

© 2008 г. Е. В. Моторина, Т. Н. Ломова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: tnl@isc-ras.ru

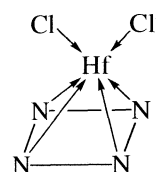
Поступила в редакцию 18.12.2006 г.

Исследованы термодинамика и кинетика ступенчатых реакций дихлор(5,10,15,20-тетрафенилпорфинат)гафния(IV) $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ с “малым” органическим основанием пиридином в толуоле. Установлены координация молекулы Py ($K_1 = 1.50 \times 10^4$ л/моль) и медленное необратимое вытеснение Cl^- в $(\text{Cl})_2(\text{Py})\text{HfTPP}$ во вторую координационную сферу ($k_1 = 9.74 \times 10^{-4}$ с $^{-1}$), замещение Cl^- в $(\text{Cl})_2(\text{Py})\text{HfTPP}$ второй молекулой Py ($K_2 = 14.15$ л/моль) с последующим необратимым вытеснением второго Cl^- во внешнюю сферу ($k_2 = 6.05 \times 10^{-4}$ с $^{-1}$) и координация третьей молекулы Py за счет замещения Cl^- с образованием $[(\text{Py})_3\text{HfTPP}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ ($K_3 = 0.23$ л/моль) на первой, второй и третьей ступенях соответственно. Рассмотрена перспектива использования металлопорфирина в качестве рецептора органических N-оснований.

В настоящее время бурное развитие получает разработка новых материалов – многофункциональных рецепторов органических и неорганических молекул и ионов, принцип действия которых основан на реализации многоцентровых координационных взаимодействий. Такие материалы могут быть получены, в частности, на основе порфиринов и фталоцианинов, содержащих заместители с собственными акцепторными центрами [1]. В наших работах [2–5] показано, что не менее перспективным является получение смешанных комплексов высокозарядных ионов металлов $(\text{X})_{n-2}\text{MP}$ (X – однозарядный анионный лиганд, P – дианион порфирина), проявляющих высокую селективность в отношении неорганических и малых (не макроциклических) органических оснований. Преимуществом здесь является высокая координационная ненасыщенность центрального атома и отсутствие необходимости введения дополнительных центров координации.

Комплекс гафния(IV) с 5,10,15,20-тетрафенил21Н,23Н-порфином (H_2TPP) изучен как обратимый акцептор H_2S из раствора в толуоле [6]. Ступенчатая реакция с H_2S характеризуется константами $K_1 = 82$ и $K_2 = 289$ л/моль, невысокие численные значения которых открывают перспективы для практического использования реакции при мембранном выделении H_2S из природного газа.

Ниже представлен координационный центр комплекса $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$:



В настоящей работе проведено исследование равновесия и скорости реакции $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ с органическим N-основанием пиридином (Py) в толуоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ¹

$(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ получали по аналогии с комплексом октаэтилпорфина (H_2OEP) [7] реакцией координации H_2TPP с безводным HfCl_4 . 0.2 г (0.33 ммоль) H_2TPP кипятили с 0.4 г (1.25 ммоль) HfCl_4 в 1.8 г фенола в течение 2 ч. В реакционный сосуд непрерывно подавали сухой воздух. Синтез заканчивали после исчезновения в электронных спектрах поглощения (ЭСП) реакционной смеси полос H_2TPP (λ_{max} , нм: 648.0, 592.0, 551.0, 516.0, 485.0, 420.0). Насыщенный раствор комплекса, выделенного путем вакуумной отгонки фенола, в хлороформе дважды хроматографировали на Al_2O_3 II степени активности по Брокману.

Выход комплекса – 60%. ЭСП в хлороформе (λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$)): 563.0 (плечо), 538.0 (4.16), 497.0 (3.67), 461.0 (3.91), 414.0 (4.64). ИК-спектр пред-

¹ Эксперимент и расчет проведен совместно с М.Ю. Типугиной.

ставлен в следующем разделе. Данные элементного анализа приводятся ниже.

Найдено, %: N – 6.1, C – 62.3, H – 3.1;
 для C₄₄H₂₈N₄Cl₂Nf
 вычислено, %: N – 6.5, C – 61.3, H – 3.3.

ЭСП (350–700 нм, кварцевые кюветы толщиной 1 ± 0.001 см, 298 К) и ИК-спектры (растворы в толуоле, высушенном над КОН, *t*_{кип} = 110.6°C, образцы сравнения – толуол) металлопорфиринов регистрировали на приборах СФ-26, Spesord M-40 и Spesord M-80 соответственно, элементный анализ проводили на элементном анализаторе FlashEA 1112.

Равновесия реакций (Cl)₂HfTPP с Ру в толуоле исследовали методом спектрофотометрического титрования. Измерения оптической плотности для серии растворов в свежеперегнанном толуоле с *c*_{(Cl)₂HfTPP} = 1.5 × 10⁻⁶ моль/л и различными концентрациями Ру проводили на рабочей длине волны 414 нм при 298 К. Погрешность термостатирования: ±0.1 К. Константы равновесия реакций определяли по формуле для трехкомпонентной равновесной системы (A + B = C) [8]

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

где *c*_{MP}⁰, *c*_L – начальные концентрации соответственно металлопорфирина и Ру в растворе в толуоле; *A*₀, *A*_p, *A*_∞ – оптические плотности на рабочей длине волны для растворов металлопорфирина, равновесной смеси при определенной концентрации Ру и продукта реакции.

Кинетику реакции исследовали спектрофотометрически при 298 К с использованием данных по изменению оптической плотности на рабочей длине волны (414 нм). Константы скорости реакции (Cl)₂HfTPP с Ру в толуоле рассчитывали по уравнению формального первого порядка при условии избытка Ру по отношению к металлопорфируну:

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

где *A*₀, *A*_τ, *A*_∞ – оптические плотности реакционной смеси на рабочей длине волны в моменты времени 0, τ и по окончании реакции.

Оптимизацию величины *K* и *k*_{эф} и определение средних квадратичных отклонений проводили методом наименьших квадратов (МНК) с использованием программы Microsoft Excel. Относительная ошибка в определении *K* и *k*_{эф} не превышала

Таблица 1. Пример расчета констант равновесия и скорости реакции дихлор(5,10,15,20-тетрафенилпорфинат)гафния(IV) с пиридином

| Равновесие на первой стадии | | | <i>c</i> _{Ру} = 1.16 × 10 ⁻⁴ моль/л | | |
|---|-----------------------|-----------------------|---|----------------------|---|
| <i>c</i> _{Ру} × 10 ⁵ , моль/л | <i>A</i> _p | <i>K</i> ₁ | τ, мин | Пропускание (414 нм) | <i>k</i> _{эф1} × 10 ⁴ |
| 0 | 0.3449 | | 0 | 0.409 | |
| 0.827 | 0.3565 | 16909 | 5 | 0.412 | 3.20 |
| 1.65 | 0.3658 | 17114 | 15 | 0.4183 | 3.67 |
| 4.96 | 0.3872 | 15975 | 35 | 0.427 | 3.69 |
| 8.27 | 0.3936 | 12459 | 40 | 0.429 | 3.80 |
| 11.6 | 0.4067 | 15526 | 65 | 0.435 | 3.79 |
| 41.3 | 0.4253 | 12204 | 105 | 0.439 | 3.46 |
| 82.7 | 0.4413 | | ∞ | 0.443 | |

Примечание. *K*₁ ± δ*K*₁ = (1.5 ± 0.2) × 10⁴ л/моль, *k*_{эф1} ± δ*k*_{эф1} = (3.6 ± 0.2) × 10⁻⁴ с⁻¹.

13 и 10% соответственно. Пример расчета приведен в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Индивидуальность и спектральная чистота (параметры ЭСП не изменяются на дополнительных стадиях очистки) синтезированного комплекса (Cl)₂HfTPP подтверждены тонкослойной хроматографией (Silufol, хлороформ–этанол), данными элементного анализа, полным соответствием ЭСП и аналогичностью ИК-спектров комплекса (в толуоле и KBr) данным работы [9], где комплекс синтезирован и идентифицирован впервые. В комплексе (AcO)₂HfOEP по данным PCA [10] лиганды AcO⁻ располагаются по одну сторону от плоскости макроцикла из-за слишком большого ковалентного радиуса Hf. Такие данные для комплекса (Cl)₂HfTPP не получены, однако с учетом критериев образования порфириновых комплексов с плоскостным расположением центрального атома [11–13] можно констатировать, что структура (Cl)₂HfTPP и комплекса состава (AcO)₂HfOEP в отношении расположения лигандов X⁻ аналогична. Цис-расположение лигандов AcO⁻, как будет видно из дальнейшего изложения, находит отражение в закономерностях реакций дополнительной координации.

Толуол считается хорошим растворителем для металлопорфирина, несмотря на низкое значение растворимости (~10⁻³ моль/л), смешивается с Ру и химически не взаимодействует ни с тем, ни с другим соединением. Азотсодержащее основание – Ру хорошо совмещается с порфириновым лигандом в первой координационной сфере металло-

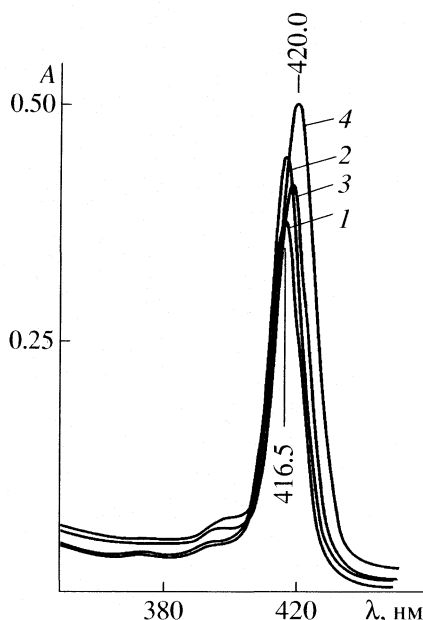


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ в толуоле в зависимости от концентрации Py ; $c_{(\text{Cl})_2\text{HfTPP}} = 1.5 \times 10^{-6}$ моль/л, c_{Py} , моль/л: 1 – 0, 2 – 8.27×10^{-4} , 3 – 5.17×10^{-1} , 4 – 2.07. Толщина поглощающего слоя 1.000 см.

порфиринов, что известно на примере комплексов M^{2+} [14].

Реакция $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ с Py в толуоле изучена в широком диапазоне концентраций Py (8.27×10^{-6} –2.07 моль/л). На рис. 1 приведены ЭСП $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ в толуоле с различными добавками Py в области проявления полосы Q(0, 1) (полоса Soret) с максимумом при 416.5 нм в чистом толуоле (кривая 1). По мере увеличения содержания Py происходит изменение спектра в трех спектральных сериях: полосы возрастающей интенсивности с конечной кривой 2 (рис. 1), полосы с понижением их интенсивности и небольшим смещением максимума от 416.5 до 418.6 нм (конечная кривая 3) в области концентраций Py от 8.27×10^{-4} до 5.17×10^{-1} моль/л и серия полос возрастающей интенсивности с заметным bathochromным смещением максимума до 420.0 нм (спектр 4, концентрация Py 5.17×10^{-1} –2.07 моль/л). При более высоких концентрациях Py (2.07 моль/л и выше) спектр 4 не изменяется, что говорит о прохождении реакции до конца.

Из представленных результатов и вида кривых спектрофотометрического титрования (рис. 2) следует, что реакция $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ с Py в толуоле протекает в три стадии, обратимость которых подтверждена изучением тенденций изменения ЭСП при соответствующем разбавлении растворов по Py . Состав координационной сферы продуктов ступенчатых реакций подтвержден УФ, видимым и ИК-спектральным исследованием на-

чальных и конечных продуктов реакций (рис. 1, табл. 2).

При малых концентрациях Py (8.27×10^{-6} – 8.27×10^{-4} моль/л) на первой равновесной стадии константа $K_1 = (1.5 \pm 0.2) \times 10^4$ л/моль, что существенно выше, чем обычно определяется для реакций координации оснований металлопорфиринами [14]. Экспериментально установлено, что равновесие на первой стадии достигается приблизительно в течение 15 мин. При обработке зависимости

$$\lg \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_p} - \lg c_{\text{Cl}} \quad (3)$$

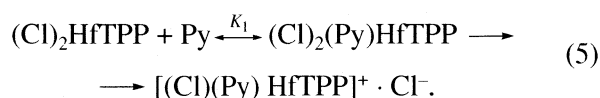
(рис. 3, прямая 1 ($\lg \alpha = 0.92$)) определена стехиометрия реакции $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ с Py на первой стадии 1 : 1. После установления равновесия на первой стадии при всех использованных добавках Py наблюдается медленная необратимая реакция, обнаруженная по уменьшению оптической плотности равновесных смесей во времени. Если за начало реакции ($\tau = 0$) принять время после смешения растворов при спектрофотометрическом титровании (15 мин), можно измерить скорость необратимой реакции на первой стадии ($k_{\text{эф1}}$) (табл. 3).

Обработкой зависимости

$$\lg k_{\text{эф1}} = \lg k_1 + m_1 \lg c_{\text{Py}} \quad (4)$$

(рис. 4, прямая 1) определены значения порядка реакции m_1 по c_{Py} (0.11) и константа скорости: $k_1 = 9.74 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Стехиометрическое отношение реагентов 1 : 1, спектральная картина превращения (рис. 1, кривые 1 и 2) и близкий к нулевому порядок необратимой реакции по c_{Py} позволяют записать уравнение для первой ступени реакции



Вероятно, на первой стадии имеет место координация одной молекулы Py и затем медленное необратимое вытеснение Cl^- в образовавшемся смешанном комплексе во вторую координационную сферу. Причиной нестабильности гептакоординационной сферы является, возможно, *cis*-конфигурация ацидोलигандов и смещение атома Hf из плоскости N_4 .

Равновесие на второй стадии при концентрациях Py 8.27×10^{-4} – 5.17×10^{-1} моль/л устанавливается сразу после смешивания растворов и, как и на первой стадии, в равновесных смесях имеет место медленная необратимая реакция. Константа равновесия $K_2 = 14.15 \pm 1.8$ л/моль, что на три порядка меньше значения K_1 . Последнее указывает на ухудшение условий координации второй молекулы Py гептакоординационным комплексом и на необходимость для этого вытеснения из коорди-

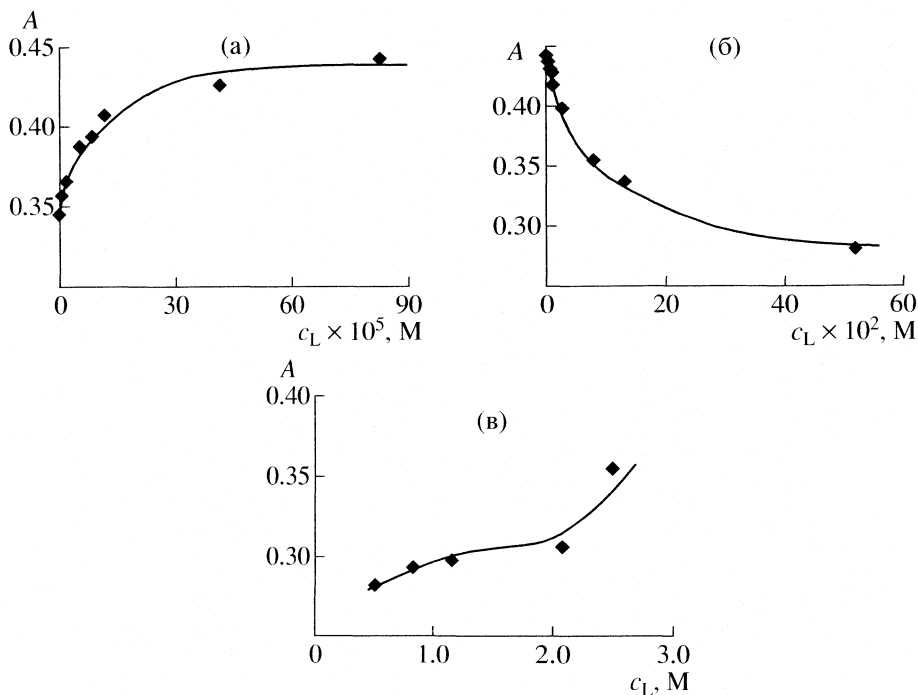
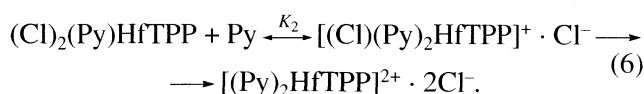


Рис. 2. Кривые спектрофотометрического титрования реакции $(Cl)_2HfTRP$ пиридином в толуоле; c_{Py} , моль/л: 8.27×10^{-6} – 8.27×10^{-4} (а), 8.27×10^{-4} – 5.17×10^{-1} (б), 5.17×10^{-1} – 2.07 (в). Толщина поглощающего слоя 1.000 см.

национной сферы ацидолиганда Cl^- (см. ниже). Удовлетворительное постоянство константы K_2 (среднеквадратичное отклонение 13%) для трехкомпонентной равновесной системы (1) и стехиометрия реакции $(Cl)_2HfTRP$ с Py 1 : 1 (рис. 3, прямая 2, $tg \alpha = 1.02$) согласуются со сделанным предположением. В табл. 3 приведены значения $k_{сф2}$ для необратимой реакции на второй стадии



Обработкой линейной зависимости, аналогичной (4) (рис. 4, прямая 2), определено значение истинной константы скорости $k_2 = 6.05 \times 10^{-4} c^{-1}$ и порядок реакции m_2 по c_{Py} , 0.11. Значение порядка реакции m_2 , близкое к нулю, не противоречит записанной для второй стадии схеме реакций (6). На рис. 5 представлен энергетический профиль реакции (6). Здесь имеет место замещение Cl^- второй молекулой Py в равновесном процессе и необратимое вытеснение второго ацидолиганда во внешнюю сферу.

На третьей стадии реакции при концентрациях Py 5.17×10^{-1} – 2.07 моль/л равновесие устанавливается за 5 мин, затем реакционные системы имеют “устойчивые” во времени ЭСП. На этой стадии изменения в ЭСП при различных c_{Py} более существенные, чем на стадиях 1 и 2 (рис. 1). Константа равновесия $K_3 = 0.23 \pm 0.01$ л/моль.

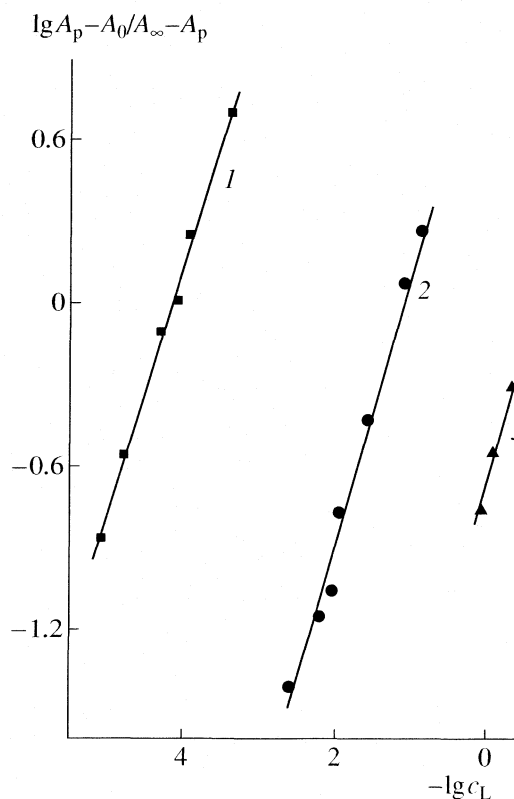
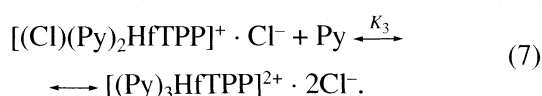


Рис. 3. Зависимость (3) для реакции $(Cl)_2HfTRP$ с Py в толуоле на первой (1), второй (2) и третьей (3) стадиях ($\rho = 0.998, 0.995$ и 0.994 соответственно).

Таблица 2. Волновые числа максимумов полос (см^{-1}) в ИК-спектрах дихлор(5,10,15,20-тетрафенилпорфи-нат)гафния(IV) до и после обработки его пиридином (толуол, $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, Specord M-80)

| № полосы в спектре $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ | $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ | $[(\text{Py})_3\text{HfTPP}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ | Предполагаемое отнесение |
|--|-----------------------------|---|---|
| | – | 405 | $\nu(\text{Hf-N}_{\text{Py}})$ |
| 1 | 445 | – | $\nu(\text{Hf-Cl})$ |
| 2 | 464 | 465 | $\nu(\text{Hf-N})$ |
| | – | 602 | колебания связей Py |
| 6 | 694 | 694 | $\gamma(\text{C-H})$ бензольного кольца |
| | – | 696 | $\gamma(\text{C-H})$ пиридина |
| 7 | 731 | 731 | $\gamma(\text{C-H})$ бензольного кольца |
| | – | 733 | $\gamma(\text{C-H})$ пиридина |
| 8 | 796 | 796 | $\gamma(\text{C-H})$ пиррольного кольца |
| 11 | 891 | 905 | $\delta(\text{C-H})$ пиррольного кольца |
| | – | 990 | $\delta(\text{C-H})$ пиридина |
| 15 | 1030 | 1030 | $\nu(\text{C}_3\text{--C}_4)$, $\nu(\text{C-N})$ |
| | – | 1068 | $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-N})$ пиридина |
| 17 | 1081 | 1081 | $\delta(\text{C-H})$ бензольного кольца |
| | – | 1145 | $\delta(\text{C-H})$ пиридина |
| 20 | 1180 | 1180 | $\delta(\text{C-H})$ бензольного кольца |
| | – | 1216 | $\delta(\text{C-H})$ пиридина |
| 25 | 1380 | 1380 | $\nu(\text{C-N})$ |
| | – | 1436 | $\nu(\text{C=N})$ пиридина |
| 26 | 1454 | 1454 | $\nu(\text{C=N})$ |
| 27 | 1495 | 1495 | $\nu(\text{C=C})$ бензольного кольца |
| 28 | 1525 | 1525 | колебания пиррольного кольца |
| | – | 1577 | $\nu(\text{C=C})$ пиридина |
| 30 | 1604 | 1600 | $\nu(\text{C=C})$ бензольного кольца |
| | Область не изучена | 2920 | $\nu(\text{C-H})$ пиррольного кольца |
| | | 2960 | то же |
| | | 3071 | $\nu(\text{C-H})$ бензольного кольца |
| | | 3110 | то же |

Число взаимодействующих молекул Py близко к 1 ($\text{tg } \alpha$ зависимости (3) равен 1.11) (рис. 3, прямая 3). Уравнение реакции можно записать в виде:



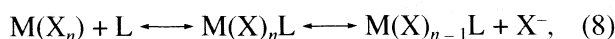
Вытеснение Cl^- из координационной сферы комплекса на третьей стадии реакции с образованием $[(\text{Py})_3\text{HfTPP}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ приводит к батохромному сдвигу полосы в ЭСП ($\lambda_{\text{max}} = 420.0\text{ нм}$). Трудность замещения ацидолигандов (7) выражается в еще меньшей константе равновесия по сравнению с таковой на стадиях 1 и 2.

Строение продукта реакции (7) подтверждается данными по ИК-спектрам исходного комплекса

$(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ и комплекса, выделенного из раствора в Py вакуумной отгонкой последнего (табл. 2). В спектре исходного комплекса $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ присутствует поглощение с частотой 445 см^{-1} , которое по данным работы [15] предположительно принадлежит колебаниям связей Hf-Cl . Оно исчезает в ИК-спектре комплекса $[(\text{Py})_3\text{HfTPP}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$. В ИК-спектре комплекса, выделенного из раствора в Py ($[(\text{Py})_3\text{HfTPP}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$), проявились в виде новых пиков колебания связей координированного пиридина (табл. 2, [16]).

Суммарные реакции (5), (6) и реакция (7) представляют собой процессы замещения лигандов в первой координационной сфере гафний(IV)-порфирина. Механизм реакций на первой и второй стадиях (5), (6), для которых изучена кинетика необратимых процессов вытеснения ацидолиганда,

в целом напоминает ассоциативный механизм замещения лигандов по Лэнгфорду и Грею [17]



однако имеет свои специфические черты.

Подобно рассмотренному ранее диссоциативному механизму реакций (AcO)CrTPP с Im [18], он отличается от классического механизма замещения лигандов тем, что, вместо неустойчивых интермедиатов – комплексов соответственно с расширенной $(M(X)_nL$ в уравнении (8) или ионизированной (комплекс Cr) координационной сферой с повышенным или промежуточным КЧ, образуются сравнительно устойчивые комплексы с константами устойчивости K_1 и K_2 , заметно большими единицы для комплексов Hf.

Возможность протекания реакции (6) по такому механизму обеспечивается доступностью вакантных d -орбиталей Hf для образования прямой дативной π -связи $N_{Py}-Hf$, реализацией в комплексах Hf КЧ больших, чем 6, и неплоскостным расположением Hf в металлопорфирине.

Ранее [19] определены константы K_1 реакции Py со смешанными комплексами хрома, молибдена и вольфрама, изменяющиеся в ряду:

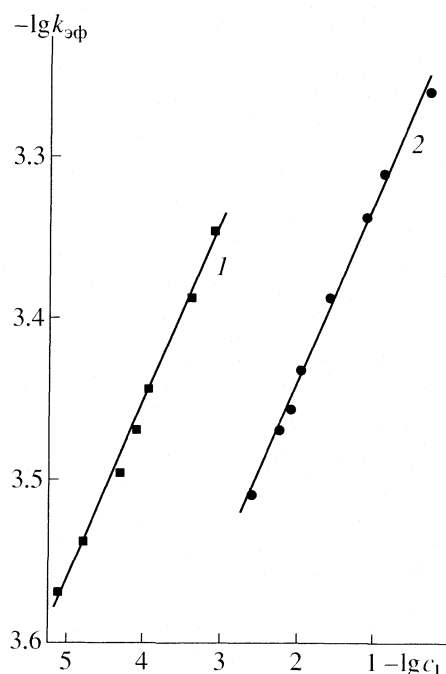
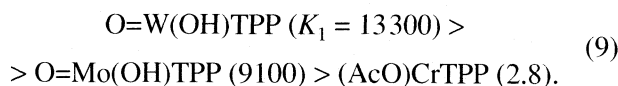
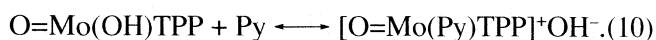


Рис. 4. Зависимость $\lg k_{эф} - \lg c_L$ для реакции $(Cl)_2HfTPP$ с Py в толуоле при 298 К на первой (1) и второй (2) стадиях ($\rho = 0.998$ и 0.997 соответственно).

Таблица 3. Эффективные константы скорости $k_{эф}$ реакции $(Cl)_2HfTPP$ с Py в толуоле при 298 К ($c_{(Cl)_2HfTPP} = 1.5 \times 10^{-6}$ моль/л)

| 1 стадия | | 2 стадия | |
|-------------------------------|---|-------------------------------|---|
| $c_{Py} \times 10^5$, моль/л | $(k_{эф1} \pm \delta k_{эф1}) \times 10^4$, c^{-1} | $c_{Py} \times 10^5$, моль/л | $(k_{эф2} \pm \delta k_{эф2}) \times 10^4$, c^{-1} |
| 0.83 | 2.7 ± 0.2 | 0.25 | 3.1 ± 0.1 |
| 1.65 | 2.9 ± 0.2 | 0.58 | 3.4 ± 0.2 |
| 4.96 | 3.2 ± 0.1 | 0.83 | 3.5 ± 0.2 |
| 8.27 | 3.4 ± 0.1 | 1.07 | 3.7 ± 0.1 |
| 11.6 | 3.6 ± 0.2 | 2.59 | 4.1 ± 0.2 |
| 41.3 | 4.1 ± 0.03 | 7.76 | 4.6 ± 0.1 |
| 82.7 | 4.5 ± 0.2 | 12.9 | 4.9 ± 0.5 |
| | | 51.7 | 5.5 ± 0.2 |

Резкое понижение константы устойчивости пиридинового комплекса в случае комплекса Mo связано с изменением природы равновесия по сравнению с (5):



По константе устойчивости ($K_1 = 1.50 \times 10^4$ л/моль) комплекс $(Cl)_2(Py)HfTPP$ оказывается первым в ряду (9), т.е. среди изученных смешанных комплексов он является наилучшим рецептором органического основания. Последнее, наряду с обратимостью реакции с Py, можно использовать в аналитических целях, для мембранного разделения смесей органических соединений. Важно также то, что реакции с избытком Py, которые затрагивают координированные анионы Cl⁻ (рассмотренные выше реакции (6) и (7)), характе-

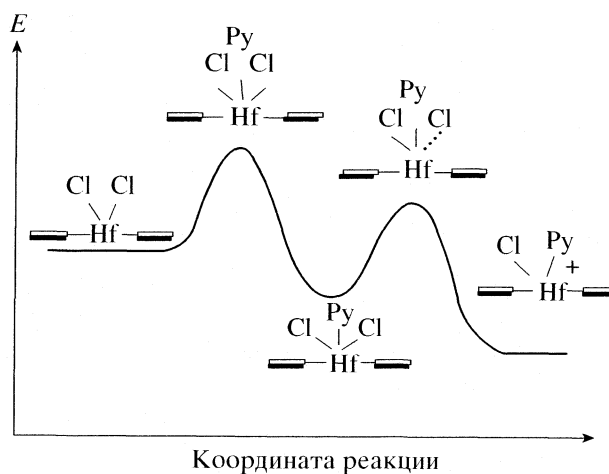


Рис. 5. Энергетический профиль реакции (6) (не отражено смещение Hf из плоскости порфирина).

ризуются константами равновесия на много порядков более низкими, чем K_1 .

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Койфман О.И., Мамардашвили Н.Ж., Антипин И.С. Синтетические рецепторы на основе порфиринов и их конъюгатов с каликс[4]аренами М.: Наука. 2006. 246 с.
2. Типугина М.Ю., Ломова Т.Н. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1085.
3. Типугина М.Ю., Ломова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 653.
4. Типугина М.Ю., Ломова Т.Н. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 8. С. 1285.
5. Ломова Т.Н., Тюляева Е.Ю., Типугина М.Ю. Сверхстабильные комплексы мезо-тетрафенилпорфина // В кн. Успехи химии порфиринов. Т. 4. 2004. С. 152.
6. Ломова Т.Н., Типугина М.Ю. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 1051.
7. Buchler J.W., Rohbock K. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. № 12. P. 1073.
8. Типугина М.Ю. Реакции замещения лигандов в ацидопорфириновых комплексах металлов сероводородом, имидазолом и пиридином. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2000. 115 с.
9. Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. Вып. 10. С. 2514.
10. Scheidt W.R. Porphyrin Stereochemistry. // The Porphyrins. / Ed. by D. Dolphin. N. Y., San Francisco, London: Acad. Press, 1978. P. 463.
11. Hoard J.L. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1973. V. 206. P. 18.
12. Collins D.M., Scheidt W.R., Hoard J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 19. P. 6689.
13. Ломова Т.Н., Березин Б.Д. // Координационная химия. 2001. Т. 27. № 2. С. 96.
14. Березин Б.Д., Койфман О.И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. Вып. 12. С. 2389.
15. Черемисина И.М. // Журн. структурной химии. 1978. Т. 19. № 2. С. 336.
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
17. Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. М.: Мир, 1969. 160 с.
18. Типугина М.Ю., Ломова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 653.
19. Lomova T. // J. of Porphyrins and Phthalocyanines. 2006. V. 10. № 4, 5 & 6. P. 750.

УДК 536.7

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИССОЦИИАЦИИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2008 г. Т. Д. Орлова, П. А. Ромодановский, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: ail@mail.isuct.ru

Поступила в редакцию 09.01.2007 г.

По данным калориметрических измерений определены тепловые эффекты диссоциации малоновой кислоты при 298.15 К и нескольких значениях ионной силы в присутствии NaClO_4 . Рассчитаны термодинамические характеристики процессов диссоциации при фиксированных значениях ионной силы и $I = 0$.

Малоновая кислота ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, H_2L) находит широкое применение для синтеза многих органических соединений: витаминов, красителей, янтарной и адипиновой кислот и т.д. Широкое практическое применение определяет важность исследования термодинамических характеристик протонирования малоновой кислоты.

В водном растворе кислота диссоциирует по двум ступеням. В литературе имеются многочисленные и достаточно надежные данные по константам ступенчатой диссоциации малоновой кислоты [1–10] (табл. 1). Литературные данные были пересчитаны на нулевую ионную силу [11] (табл. 1). В качестве наиболее вероятных значений констант диссоциации выбраны средние арифметические значения: $pK_1^\circ = 2.95 \pm 0.03$ и $pK_2^\circ = 5.69 \pm 0.03$. Погрешность определяли как среднее квадратичное отклонение от средней величины с учетом коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 95%. Эти величины использовались в дальнейших расчетах. Данные по тепловым эффектам диссоциации малоновой кислоты в литературе немногочисленны и противоречивы [12–14].

Целью настоящей работы является прямое калориметрическое определение тепловых эффектов ступенчатой диссоциации малоновой кислоты на фоне NaClO_4 и изучение влияния концентрации фонового электролита на тепловые эффекты кислотно-основного взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали малоновую и хлорную кислоты квалификации “х.ч.”. Для создания ионной силы раствора применяли перхлорат натрия квалификации “х.ч.”. Концентрацию хлорной кислоты определяли обычным титриметрическим методом. Растворы малоновой кислоты и NaClO_4 готовили по точным навескам.

Тепловые эффекты измеряли с помощью калориметра с изотермической оболочкой и авто-

матической записью кривой температура–время [15]. Работу калориметра проверяли по тепловому эффекту растворения хлорида калия квалификации “ос. ч.” в воде. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, приведенными в справочнике [16].

Для выбора условий проведения калориметрического опыта рассчитывали равновесный состав малоновой кислоты по программе “RRSU” [17] с учетом реакций:



Для расчета равновесного состава использовали константы диссоциации малоновой кислоты: $pK_1^\circ = 2.95 \pm 0.03$ и $pK_2^\circ = 5.69 \pm 0.03$, пересчитан-

Таблица 1. Литературные данные по константам диссоциации малоновой кислоты при 298.15 К в присутствии NaClO_4

| I | pK_1 | pK_2 | Ссылка | pK_1° ($I = 0$) | pK_2° ($I = 0$) |
|-----|--------|--------|--------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0.1 | 2.78 | 5.12 | [1] | 3.00 | 5.57 |
| 0.1 | 2.65 | 5.28 | [7] | 2.87 | 5.73 |
| 0.1 | 2.70 | 5.02 | [9] | 2.92 | 5.47 |
| 0.2 | 2.80 | 5.05 | [5] | 3.07 | 5.60 |
| 0.3 | 2.60 | 5.19 | [8] | 2.90 | 5.79 |
| 0.5 | 2.55 | 5.10 | [2] | 2.86 | 5.73 |
| 0.5 | 2.51 | 5.05 | [10] | 2.86 | 5.68 |
| 1.0 | 2.60 | 5.09 | [3] | 2.99 | 5.82 |
| 1.0 | 2.56 | 5.02 | [4] | 2.95 | 5.75 |
| 1.0 | 2.67 | 5.06 | [6] | 3.06 | 5.79 |

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия 0.02 М раствора малоновой кислоты с раствором HClO_4 ($c = 1.3495$ моль/кг раствора), Дж/моль

| I | $m_{\text{HClO}_4}, \text{г}$ | $\Delta_{\text{mix}}H$ | $\Delta_{\text{dil}}H$ | ΔH |
|--|-------------------------------|------------------------|------------------------|------------|
| $\text{pH}_{\text{исх}} 3.2, \text{pH}_{\text{кон}} 2.5$ | | | | |
| 0.5 | 0.5048 | -1080 | -910 ± 30 | -170 |
| | 0.5083 | -1090 | | -180 |
| | 0.5089 | -1030 | | -120 |
| 1.0 | 0.5014 | -1290 | -680 ± 30 | -610 |
| | 0.5035 | -1230 | | -550 |
| | 0.5049 | -1250 | | -570 |
| 1.5 | 0.5023 | -330 | 750 ± 50 | -1080 |
| | 0.5027 | -310 | | -1060 |
| | 0.5039 | -340 | | -1090 |
| $\text{pH}_{\text{исх}} 5.0, \text{pH}_{\text{кон}} 4.0$ | | | | |
| 0.5 | 0.2936 | 2710 | -300 ± 10 | 3010 |
| | 0.3025 | 2720 | | 3020 |
| | 0.3033 | 2710 | | 3010 |
| 1.0 | 0.2484 | 1450 | -400 ± 10 | 1850 |
| | 0.2513 | 1460 | | 1860 |
| | 0.2985 | 1450 | | 1850 |
| | 0.2987 | 1460 | | 1860 |
| 1.5 | 0.2474 | 1320 | 440 ± 20 | 880 |
| | 0.2521 | 1325 | | 885 |
| | 0.2795 | 1320 | | 880 |
| | 0.3108 | 1330 | | 890 |

Обозначения: $\Delta H = \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H$.

ные на фиксированные значения ионной силы [11], и константу образования комплекса NaL^- [18]. Условия калориметрического опыта подбирались таким образом, чтобы вклад побочных процессов был минимальным.

Расчет показал, что при $\text{pH} > 4$ в основном протекает процесс (1), при $\text{pH} < 4$ – присоединение H^+ к частице HL^- . При $\text{pH} > 6$ значительный вклад в тепловой эффект вносит процесс (4), поэтому при определении протонирования малоновой кислоты мы создавали рН не более 5.5.

Экспериментально измеряли теплоты взаимодействия 0.02 М раствора малоновой кислоты, имеющего заданное значение рН, с раствором хлорной кислоты (концентрации 1.3495 моль/кг раствора). В калориметрический сосуд помещали 39.84 мл раствора малоновой кислоты, а в ампулу – точную навеску раствора хлорной кислоты. Тепловые эффекты диссоциации малоновой кислоты по первой ступени определяли в интервале рН 3.5–2.5, а

по второй ступени – в интервале рН 5.0–4.0. Величину рН раствора контролировали рН-метром 340. Измерения проводили при 298.15 К и ионной силе раствора 0.5, 1.0, 1.5 (NaClO_4). При тех же условиях определяли теплоты разведения HClO_4 в растворах фонового электролита.

Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловые эффекты диссоциации малоновой кислоты рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\text{ass}}H = -\Delta_{\text{diss}}H = (\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)/\alpha, \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект взаимодействия 0.02 М раствора малоновой кислоты, имеющего заданное значение рН, с раствором HClO_4 ; $\Delta_{\text{dil}}H$ – теплота разведения хлорной кислоты в растворах NaClO_4 ; α – полнота протекания процесса протонирования частицы L^{2-} или HL^-

$$\alpha_1 = ([\text{H}_2\text{L}]_{\text{кон}} - [\text{H}_2\text{L}]_{\text{исх}})/c_{\text{H}^+}^{\circ},$$

$$\alpha_2 = ([\text{HL}^-]_{\text{кон}} - [\text{HL}^-]_{\text{исх}})/c_{\text{H}^+}^{\circ},$$

где $[\text{H}_2\text{L}]_{\text{исх}}$, $[\text{H}_2\text{L}]_{\text{кон}}$, $[\text{HL}^-]_{\text{исх}}$, $[\text{HL}^-]_{\text{кон}}$ – равновесные концентрации частиц в начале и конце калориметрического опыта; $c_{\text{H}^+}^{\circ}$ – общая концентрация иона водорода.

Экспериментальные данные обрабатывали по программе “RRSU” [17]. Для каждого калориметрического опыта рассчитывали равновесные концентрации частиц с учетом реакций (1)–(4). Расчет показал, что введенная в раствор хлорная кислота вступает в реакцию образования частицы HL^- приблизительно на 90–92%, а процесс присоединения протона к частице HL^- протекает приблизительно на 60–70%.

Тепловые эффекты диссоциации малоновой кислоты, рассчитанные по уравнению (5), приведены в табл. 3. Полученные нами значения $\Delta_{\text{diss}}H$ для $I = 0.5$ (NaClO_4) достаточно хорошо согласуются с данными [13].

Тепловые эффекты при фиксированных значениях ионной силы были экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению (6) [11]:

$$\Delta H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta H^{\circ} + bI, \quad (6)$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически [11]. Результаты расчета термодинамических характеристик при $I = 0$ и фиксированных значениях ионной силы приведены в табл. 3.

Изменение энтальпии в процессе диссоциации малоновой кислоты по первой ступени эндотермично, а по второй ступени – экзотермично, как и в случае малеиновой и фумаровой кислот [19].

Таблица 3. Термодинамические характеристики процессов диссоциации малоновой кислоты

| <i>I</i> | ΔG , кДж/моль | ΔH , кДж/моль | $-\Delta S$, Дж/(моль К) |
|---|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| $H_2L \longleftrightarrow HL^- + H^+$ | | | |
| 0 | 16.84 ± 0.17 | -0.64 ± 0.12 | 59.8 ± 0.8 |
| 0.5 | 15.01 ± 0.17 | 0.17 ± 0.07 | 53.2 ± 0.6 |
| 1.0 | 14.61 ± 0.17 | 0.83 ± 0.05 | 50.8 ± 0.6 |
| 1.5 | 14.44 ± 0.17 | 1.53 ± 0.07 | 49.5 ± 0.6 |
| $HL^- \longleftrightarrow L^{2-} + H^+$ | | | |
| 0 | 32.48 ± 0.17 | -3.40 ± 0.15 | 120.4 ± 0.8 |
| 0.5 | 28.88 ± 0.17 | -3.39 ± 0.02 | 108.3 ± 0.5 |
| 1.0 | 28.31 ± 0.17 | -2.02 ± 0.02 | 101.8 ± 0.5 |
| 1.5 | 28.08 ± 0.17 | -0.96 ± 0.03 | 97.4 ± 0.6 |

С ростом концентрации фонового электролита значения ΔH и ΔS увеличиваются. Введение в раствор постороннего электролита сопровождается разрушением структуры растворителя, что вносит положительный вклад в изменение энтальпии и энтропии системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ramamoorthy S., Manning P.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 1571.
- Duc G., Bertin F., Thomas-David G.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1977. P. 645.
- Bernardo P., Napoli V.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 1659.
- Nagypal I., Fabian I.* // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 61. P. 109.
- Limaye S., Saxena M.* // J. Indian Chem. Soc. 1984. V. 61. P. 448.
- Abdullah P., Monk C.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1985. V. 81. P. 983.
- Choppin G., Dadgar A., Rizkalla E.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 3581.
- Hynes M., O'Doud M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987. P. 563.
- Nepal J., Dubey S.* // J. Indian Chem. Soc. 1989. V. 66. P. 469.
- Barbaro P., Cecconi F., Ghilardi C.* // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 262. P. 187.
- Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
- Kettler R., Wesolowski D., Palmer D.* // J. Solution Chem. 1992. V. 21. P. 883.
- Alderighi L., Bianchi A., Vacca A.* // J. Inorg. Chem. 1998. P. 1209.
- De Stefano C., Foti C., Sammartano S.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 1417.
- Васильев В.П., Воробьев П.Н.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2859.
- Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Вып. 10.
- Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
- Daniele P., Robertis A.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985. P. 2353.
- Орлова Т.Д., Бычкова С.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 806.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196

ВЛИЯНИЕ ДИССИПАЦИИ НА КОЛЕБАТЕЛЬНУЮ ДИНАМИКУ В СИСТЕМЕ ДВУХ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

© 2008 г. И. О. Глебов, В. В. Еремин

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

E-mail: vadim@educ.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 28.12.2006 г.

Рассмотрена колебательная динамика неадиабатического перехода между двумя взаимодействующими электронными состояниями в молекулярной системе, находящейся в тепловом окружении. Используются две модели: в одной – с окружением взаимодействуют оба состояния, в другой – только одно. Электронные состояния описаны одномерными гармоническими осцилляторами в предположении, что энергия взаимодействия с окружением (термостатом) линейно зависит от координат термостата и системы. Выбраны параметры моделей, типичные для переноса электрона в реакционных центрах фотосинтеза. С помощью численного решения уравнений Редфилда для редуцированной матрицы плотности рассчитаны временные характеристики системы: средняя колебательная энергия, заселенность продукта и степень когерентности колебательного движения. Изучено влияние температуры и интенсивности взаимодействия с термостатом на зависимость этих величин от времени. Показано, что характер колебательной динамики имеет ряд общих черт для обеих моделей: 1) колебательная энергия монотонно убывает со временем, причем эта зависимость в большинстве случаев близка к одноэкспоненциальной; 2) зависимость выхода реакции (т.е. заселенности продукта) от времени имеет ступенчатый характер, причем вероятность электронного перехода убывает с ростом температуры. Выявлено принципиальное различие между рассмотренными моделями: колебательная когерентность сохраняется в течение длительного времени (до 2000 фс) в том случае, когда с термостатом взаимодействует только продукт реакции.

Влияние теплового окружения на молекулярные системы имеет принципиальное значение для описания динамики химических реакций в целом и их элементарных актов в частности. Именно за счет обмена энергией с термостатом и, как следствие, потери обратимости происходит накопление продукта реакции. Довольно интересными с этой точки зрения являются элементарные акты в биохимических реакциях, в которых реакционная система и термостат объединены в одну молекулу, и, следовательно, связь между ними должна наблюдаться особенно ярко. Это может быть одним из объяснений того, что указанные реакции происходят за сверхкороткие времена порядка сотен фемтосекунд [1–4]. К таким процессам относятся, в первую очередь, элементарные стадии переноса энергии при фотосинтезе, перенос электрона в белках и нуклеиновых кислотах, реакции фотоизомеризации в хромофорах, входящих в состав белковых комплексов.

Квантово-химическое моделирование подобного рода сверхбыстрых реакций может быть сведено к задаче низкой размерности, так как за столь малые времена вклад в динамику реакции вносит только ограниченное число координат, движение по которым является наиболее быстрым [5]. Для некоторых упрощенных моделей возможно анали-

тическое решение задачи о влиянии теплового окружения на квантовую систему (например, одно состояние, описываемое гармоническим осциллятором [6]), и эти решения дают качественную информацию о влиянии параметров термостата на динамику системы. Однако для задачи с двумя и более взаимодействующими электронными состояниями решение может быть найдено только в численном виде [7].

В данной работе проведен численный анализ колебательной динамики в двухуровневой одномерной системе, находящейся в тепловом окружении. В расчетах использована область параметров, соответствующая экспериментальным данным для переноса электрона в модифицированном реакционном центре фотосинтетических бактерий [8]. Для анализа вклада релаксационной составляющей в динамику реакции исследованы временные зависимости заселенностей электронных состояний, средней энергии и степени когерентности при различном влиянии окружения.

МОДЕЛЬ

Рассматривается колебательная динамика реакции, вызванной неадиабатическим переходом в системе двух электронных состояний, взаимодей-

ствующих между собой и с тепловым окружением (термостатом). Поверхности потенциальной энергии, соответствующие отдельным адиабатическим электронным состояниям, описываются смещенными относительно друг друга одномерными гармоническими осцилляторами:

$$U_1(x) = \frac{1}{2}m\omega_1^2x^2, \quad (1)$$

$$U_2(x) = \frac{1}{2}m\omega_2^2(x-R)^2 - \Delta E,$$

где m – эффективная масса (здесь и далее принимаем $\hbar = 1, m = 1$), ω и ω_1 – частоты осцилляторов, R – расстояние между центрами, ΔE – разность равновесных энергий.

Полный гамильтониан выражается как сумма гамильтонианов колебательной системы (S), термостата (B) и взаимодействия между ними (SB):

$$\mathbf{H} = H_S + H_B + H_{SB}. \quad (2)$$

Влияние системы на термостат считаем пренебрежимо малым, поэтому гамильтониан термостата далее не учитывается.

Гамильтониан колебательной системы включает сумму потенциалов отдельных состояний и их взаимодействие. Мы использовали приближение постоянного взаимодействия между состояниями (аналог приближения Кондона):

$$H_S = |1\rangle\mathbf{h}_{\text{vib}1}\langle 1| + |2\rangle\mathbf{h}_{\text{vib}2}\langle 2| + \frac{1}{2}(|1\rangle V\langle 2| + |2\rangle V\langle 1|), \quad (3)$$

где $|1\rangle$ и $|2\rangle$ обозначают адиабатические электронные состояния, $\mathbf{h}_{\text{vib}, i}$ – колебательный гамильтониан

$$\mathbf{h}_{\text{vib}, i} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} + U_i(x),$$

V – потенциал неадиабатического взаимодействия.

Исходное состояние возбужденной системы – это колебательный волновой пакет, сформированный в первом электронном состоянии сверхкоротким лазерным импульсом. Для волнового пакета мы выбрали гауссову форму с полушириной σ и центром, сдвинутым на величину r относительно минимума квадратичного потенциала:

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{(\pi\sigma)^{1/4}} \exp\left(-\frac{(x-r)^2}{2\sigma}\right) |1\rangle. \quad (4)$$

Волновой пакет представляется в векторном виде разложением по адиабатическому базису, составленному из собственных векторов оператора $|1\rangle\mathbf{h}_{\text{vib}1}\langle 1| + |2\rangle\mathbf{h}_{\text{vib}2}\langle 2|$ (собственные функции гармонических осцилляторов), а затем переходим к ба-

зису собственных векторов оператора H_S . Построение матрицы H_S и ее диагонализация проводятся численно.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ТЕРМОСТАТОМ

Для описания взаимодействия систем с термостатом, которое приводит к потере когерентности и переходу к равновесному распределению, была использована теория Редфилда [9]. Основные приближения данной теории:

1) влияние системы на термостат пренебрежимо мало, поэтому матрица плотности термостата соответствует равновесному тепловому распределению:

$$\rho(t) = \rho_S(t)\rho_B(0), \quad \rho_B(0) = \exp(-\beta H_B)/Z, \quad (5)$$

где $\rho_S = \text{tr}_B(\rho)$ и ρ_B – матрицы плотности системы и термостата (матрица ρ_S называется редуцированной матрицей плотности (РМП) и далее для простоты будет обозначена ρ), $\beta = 1/kT$ – обратная температура, Z – сумма по состояниям термостата;

2) справедливо марковское приближение, согласно которому взаимодействие с термостатом уничтожает информацию о прошлых состояниях системы, поэтому временная производная РМП зависит только от текущего значения этой функции [10].

Основным результатом теории Редфилда является система дифференциальных уравнений для матричных элементов РМП системы:

$$\frac{d}{dt}\rho_{\mu\nu}(t) = -i\omega_{\mu\nu}\rho_{\mu\nu}(t) + \sum_{\kappa\lambda} R_{\mu\nu\kappa\lambda}\rho_{\kappa\lambda}(t), \quad (6)$$

где $\omega_{\mu\nu} = (E_\mu - E_\nu)$ – частота перехода между уровнями μ и ν , $R_{\mu\nu\kappa\lambda}$ – элементы тензора релаксации (тензора Редфилда) [11–13], которые определяются гамильтонианами H_S и H_{SB} . Первое слагаемое в правой части (6) описывает эволюцию системы без диссипации, а второе – характеризует ее взаимодействие с окружением.

Динамические характеристики системы можно определить, решая уравнения движения для РМП. Начальное условие состоит в том, что исходная РМП представляет собой проектор на волновой пакет (4):

$$\rho(0) = |\Psi(x, 0)\rangle\langle\Psi(x, 0)|.$$

В простейшем приближении гамильтониан взаимодействия линейно зависит от координат термостата и системы [11]:

$$H_{SB} = \sum_{qi} g_{qi}(b_i^+ a_q + b_i a_q^+),$$

где a_q^+ и a_q – операторы рождения и уничтожения, соответствующие колебательным модам термо-

стата, b_i^- и b_i^+ – электронных состояний, g_{qi} – весовые коэффициенты, $i = 1, 2$. Для системы двух состояний можно задать две спектральные функции термостата, соответствующие взаимодействию с отдельными электронными состояниями:

$$J_1(\omega) = 2\pi \sum_q g_{q1}^2 \delta(\omega - \omega_q),$$

$$J_2(\omega) = 2\pi \sum_q g_{q2}^2 \delta(\omega - \omega_q).$$

В данной работе мы рассмотрели два случая взаимодействия с термостатом.

1. Неселективный термостат, который действует на систему одинаково в обоих состояниях:

$$H_{SB} = |1\rangle\langle 1| \sum_q g_q (b_1^+ a_q + b_1 a_q^+) + \\ + |2\rangle\langle 2| \sum_q g_q (b_2^+ a_q + b_2 a_q^+),$$

$$J_1(\omega) = J_2(\omega) = 2\pi \sum_q g_q^2 \delta(\omega - \omega_q) = J(\omega).$$

Это приближение обоснованно, когда свойства начального и конечного состояний отличаются незначительно или неадиабатическое взаимодействие между ними довольно велико.

2. Селективный термостат, взаимодействующий только с продуктом реакции (вторым состоянием):

$$H_{SB} = |2\rangle\langle 2| \sum_q g_q (b_2^+ a_q + b_2 a_q^+),$$

$$J_2(\omega) = 2\pi \sum_q g_q^2 \delta(\omega - \omega_q) = J(\omega).$$

Данное приближение физически обоснованно для реакций переноса электрона, когда окружение является полярным и, следовательно, взаимодействует с конечным состоянием, обладающим дипольным моментом вследствие разделения зарядов, намного сильнее. В этом случае взаимодействие начального состояния с термостатом можно считать пренебрежимо малым.

В случае термостата, содержащего большое число колебательных мод, спектральную функцию можно считать непрерывной. В марковском пределе, когда коэффициент затухания не зависит от частоты, спектральная функция линейна, что, однако, дает неправильную асимптотику при $\omega \rightarrow \infty$. По этой причине вводится обрезывающий множитель [14]:

$$J(\omega) = \eta \omega \exp(-\omega/\omega_c), \quad (7)$$

где η – амплитуда взаимодействия, ω_c – характеристическая частота термостата. Для систем с достаточно сильным взаимодействием между системой и термостатом (которое, однако, не нарушает применимости теории Редфилда), колебательная динамика слабо зависит от конкретного вида спектральной функции (7) [11, 13].

РАСЧЕТНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ПАРАМЕТРЫ

Для анализа реакции в данной системе проводился расчет временной эволюции РМП, с помощью которой находились следующие динамические характеристики:

1) заселенность отдельных диабатических состояний

$$P_i^{\text{диаб}}(t) = \text{tr}\{ |i\rangle\langle i| \rho(t) \}, \quad i = 1, 2;$$

2) средняя колебательная энергия

$$\langle E \rangle(t) = \text{tr}\{ H_S \sigma(t) \} = \sum_{\mu} E_{\mu} \sigma_{\mu\mu}(t);$$

3) степень когерентности колебательного движения, которая определялась как след проекции РМП на когерентно движущийся волновой пакет [6]:

$$K(t) = \langle \Psi_{\text{кор}}(t) | \rho(t) | \Psi_{\text{кор}}(t) \rangle.$$

Для анализа влияния диссипации на колебательную динамику варьировались интенсивность взаимодействия термостата с системой (амплитуда спектральной функции η) и температура, а параметры системы (гамильтониана H_S) и начального состояния были взяты постоянными [5] и соответствующими переносу электрона в модифицированном реакционном центре фотосинтеза: $\omega_1 = \omega_2 = 0.0138$ эВ, $R = 40$ эВ^{-1/2}, $\Delta E = 0.055791$ эВ, $V = 0.01$ эВ, $r = -30$ эВ^{-1/2}, $\sigma = 15$ эВ⁻¹. Система уравнений Редфилда для элементов РМП решалась численно методом Рунге–Кутты четвертого порядка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модель I: оба электронных состояния взаимодействуют с термостатом

На рис. 1 представлены результаты расчета колебательной энергии как функции времени при различных значениях температуры и интенсивности взаимодействия η .

Видно, что скорость диссипации колебательной энергии в окружение падает с увеличением температуры, а предельное (равновесное) значение энергии возрастает. Полученные временные зависимости хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией:

$$E(t) = [E(0) - E(\infty)] \exp(-t/\tau) + E(\infty). \quad (8)$$

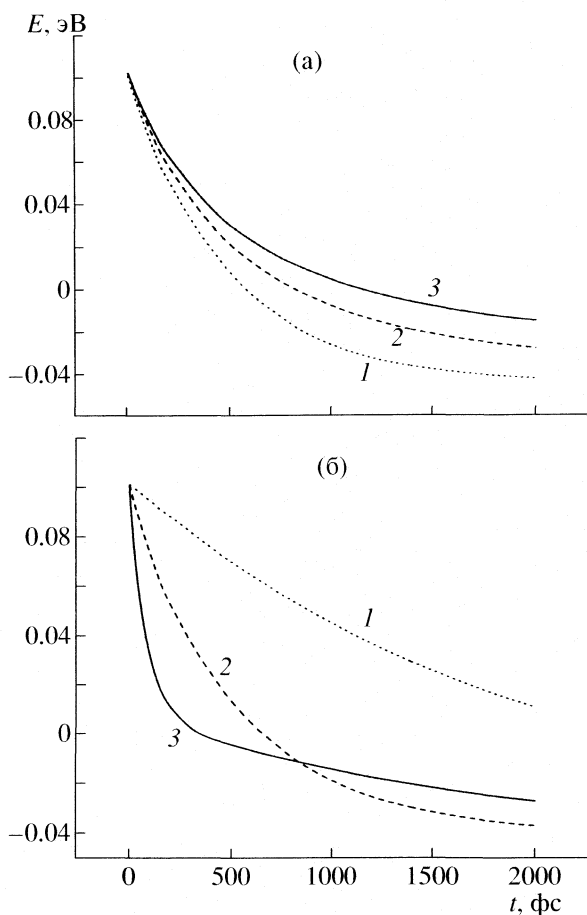


Рис. 1. Зависимости колебательной энергии от времени: а – при $\eta = 0.5$ и различных температурах (1 – 50, 2 – 200, 3 – 300 К); б – при 115 К (1 эВ) и различных интенсивностях взаимодействия η (1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 2.0). Модель I.

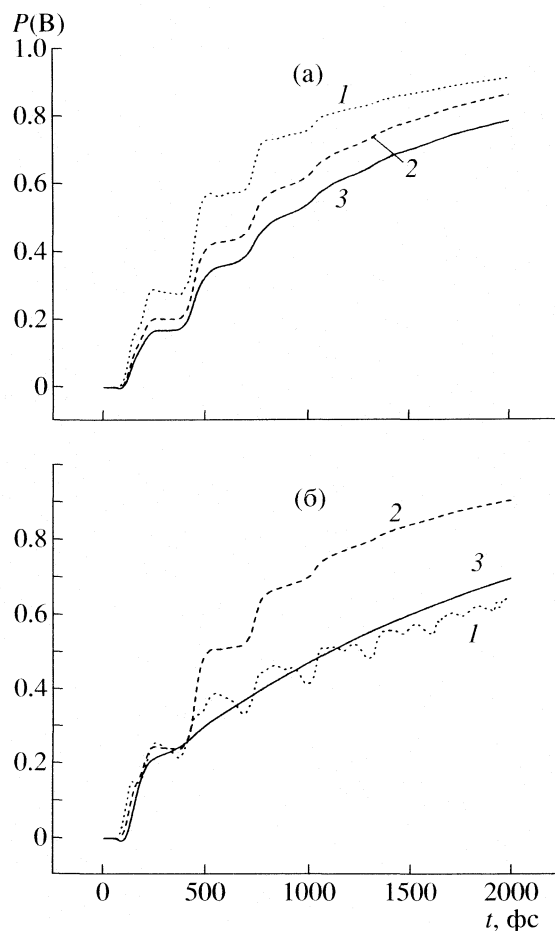


Рис. 2. Зависимости заселенности продукта от времени при различных температурах и интенсивностях взаимодействия η . Модель I; обозначения см. на рис. 1.

Зависимость характеристического времени τ от температуры представлена в таблице. При сильном взаимодействии с термостатом зависимость энергии от времени становится более сложной.

Начальная скорость диссипации увеличивается с ростом интенсивности взаимодействия (рис. 1б). Это – вполне естественный результат. Однако при очень сильном взаимодействии ($\eta = 2$) скорость потери энергии резко замедляется и, начиная с какого-то времени, средняя колебательная энергия превышает значение, характерное для системы с меньшей амплитудой взаимодействия.

Результаты расчета заселенности второго электронного состояния (продукта) как функции времени при различных значениях температуры и интенсивности взаимодействия η представлены на рис. 2. Во всех случаях, за исключением сильного взаимодействия с термостатом, зависимость заселенности от времени имеет ступенчатый характер. Накопление продукта или уменьшение его заселенности происходят, когда система находится в области квазипересечения электронных

термов. Из рис. 2а видно, что вероятности перехода и заселенность продукта реакции с увеличением температуры падают.

Взаимодействие с термостатом может оказывать сильное влияние на характер динамики, что хорошо видно при варьировании амплитуды взаимодействия (рис. 2б). При сильном взаимодействии ($\eta = 2$) заселенность растет практически монотонно, и благодаря быстрой потере когерентности и расфазировке отдельных колебательных состояний практически не видны электронные переходы в области неадиабатичности. Напро-

Характеристические времена (τ , фс) диссипации энергии при разных температурах

| T, K | Модель I | Модель II |
|------|----------|-----------|
| 50 | 500 | 2500 |
| 200 | 560 | 4400 |
| 300 | 580 | 6300 |

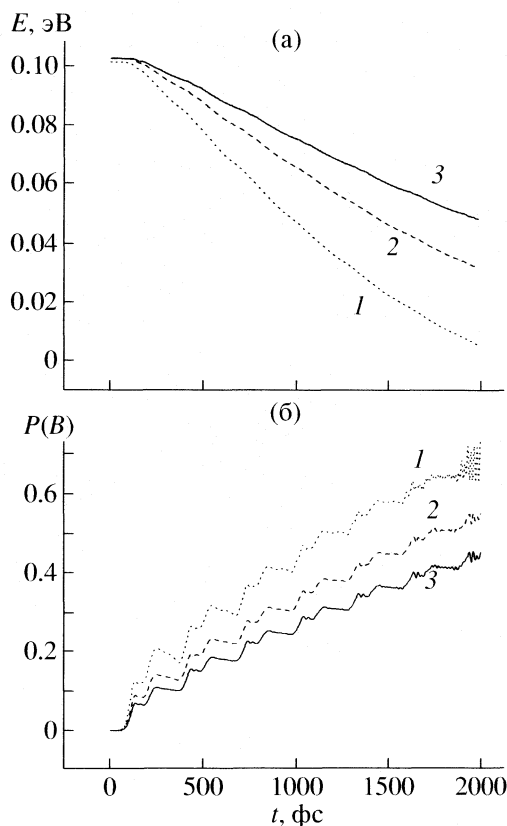


Рис. 3. Зависимости от времени средней колебательной энергии (а) и заселенности продукта (б). Модель II; обозначения см. на рис. 1а.

тив, при слабом взаимодействии ($\eta = 0.1$) на зависимости заселенности от времени видны не только скачки в результате электронных переходов, но и тонкая структура, отражающая сохранение когерентности в течение длительного времени.

Для степени когерентности зависимость от времени во всех случаях оказывается монотонной. Сильное взаимодействие приводит к быстрой потере когерентности (падение практически до нуля за ~ 100 фс при $\eta = 2$ и за 1000 фс при $\eta = 0.1$). Температура оказывает более сложное влияние: начальная скорость потери когерентности возрастает с температурой, однако при больших временах остаточная когерентность меньше при низких температурах. Аналогичный эффект наблюдался и для случая одной ямы, взаимодействующей с термостатом [6].

Модель II: с термостатом взаимодействует только продукт реакции

Зависимости характеристик системы от времени при различных значениях температуры представлены на рис. 3. Видно, что после некоторого индукционного периода, равного времени движения волнового пакета до области взаимодействия

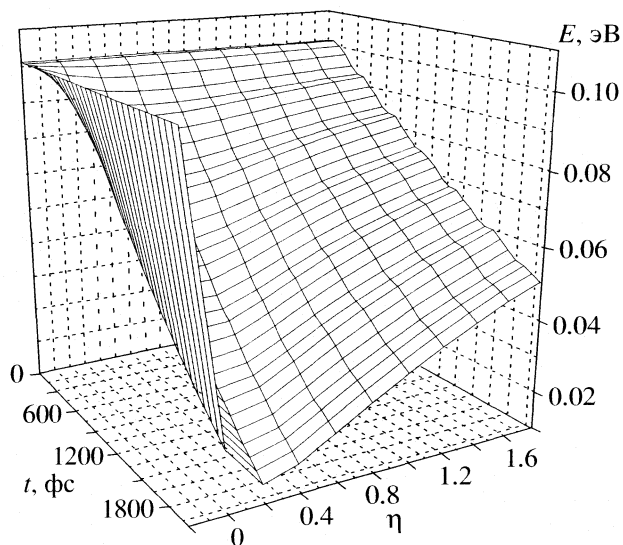


Рис. 4. Зависимости средней колебательной энергии от времени и амплитуды взаимодействия с термостатом ($kT = 0.01$ эВ). Модель II.

электронных состояний, энергия монотонно уменьшается. Спад энергии имеет одноэкспоненциальный характер (8), параметры экспоненты приведены в таблице. Обращает на себя внимание тот факт, что спад значительно более медленный, чем для модели I, где с термостатом взаимодействуют оба состояния. Как и в модели I, скорость диссипации энергии в окружение падает с увеличением температуры.

Анализ динамики заселенности продукта (рис. 3б) показывает, что при любых температурах в исследованном диапазоне динамика теряет колебательный характер не полностью: вплоть до 2000 фс заметны небольшие осцилляции заселенности. Расчет показал, что эти осцилляции затухают с увеличением амплитуды взаимодействия с термостатом. Как и в модели I, вероятность перехода между электронными состояниями при увеличении температуры падает. Для данной модели вероятность электронного перехода в ~ 3 раза меньше, чем для модели I (ср. рис. 2а и 3б). Это объясняется тем, что в отсутствие диссипации реагента скорость движения элементарного возбуждения в исходном электронном состоянии выше, что согласно формуле Ландау–Зинера [15, с. 364] приводит к уменьшению вероятности неадиабатического перехода.

Степень когерентности колебательного движения, по данным расчетов, слабо зависит от температуры.

На рис. 4 представлены результаты расчетов средней колебательной энергии при различных значениях амплитуды взаимодействия. Можно увидеть неожиданный эффект: в любой фиксированный мо-

мент времени после начала реакции ($t > 150$ фс) зависимость колебательной энергии от амплитуды взаимодействия проходит через минимум. Это означает, что усиление взаимодействия с термостатом может привести к росту средней энергии. Аналогичный эффект, но на больших временах ($t > 750$ фс), наблюдался и в первой модели (рис. 1б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных расчетов показано влияние температуры и амплитуды взаимодействия с тепловым окружением на динамику перехода между электронными состояниями, который имеет место в ходе реакций изомеризации или переноса электрона, сопровождающихся диссипацией колебательной энергии. Можно сделать ряд общих выводов, не зависящих от конкретной принятой модели (одно или два состояния взаимодействуют с термостатом).

Во-первых, средняя колебательная энергия системы монотонно убывает со временем, причем эта зависимость в большинстве случаев близка к одноэкспоненциальной. Скорость уменьшения энергии возрастает с понижением температуры. Зависимость энергии от амплитуды взаимодействия имеет, начиная с некоторого времени, немонотонный характер. Так, усиление взаимодействия с термостатом может привести даже к росту энергии.

Во-вторых, зависимость выхода реакции (т.е. заселенности продукта) от времени имеет ступенчатый характер, причем вероятность электронного перехода (которая характеризуется амплитудой скачков заселенности) убывает с ростом температуры.

Принципиальное различие между рассмотренными моделями: в случае, когда с термостатом взаимодействует только продукт реакции, колебательная когерентность сохраняется достаточно долго, вплоть до 2000 фс, что проявляется в осцилляциях заселенности продукта (рис. 3б).

Сверхбыстрые фотохимические реакции, в которых происходит переход между двумя электронными состояниями, сопровождающийся диссипацией колебательной энергии, нередки в биологических системах, где реагент и продукт находятся в белковом окружении. К таким реакциям относятся перенос электрона в реакционном центре фотосинтеза и фотоизомеризация

хромофоров, входящих в состав белковых комплексов, например ретиналя в родопсине или *n*-кумаровой кислоты в фотоактивном желтом протеине. Модели, рассмотренные в данной работе, исследованы в широком интервале параметров термостата – температуры и интенсивности взаимодействия с реагирующей системой. Поэтому можно надеяться, что сформулированные нами выводы о временном поведении энергии, выхода реакции и степени когерентности и их зависимости от параметров термостата будут справедливы для широкого класса сверхбыстрых биохимических реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32921) и Федерального агентства по науке и инновациям (грант № 02.442.11.7415).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sundström V. // Progr. Quant. Electron. 2000. V. 24. P. 187.
2. Knox R.S. // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 1999. V. 49. P. 81.
3. Crespo-Hernandez C.E., Cohen B., Hare P.M., Kohler B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 1977.
4. Pal S.K., Zewail A.H. // Ibid. 2004. V. 104. № 4. P. 2099.
5. Еремин В.В., Глебов И.О., Разоренова С.С. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1219.
6. Еремин В.В., Глебов И.О. // Теор. и матем. физика. 2007. Т. 153. № 1. С. 130.
7. Novoderezhkin V.I., Yakovlev A.G., van Grondelle R., Shuvalov V.A. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 7445.
8. Yakovlev A.G., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A. // FEBS Lett. 2000. V. 466. P. 209.
9. Redfield A.G. // Adv. Magn. Res. 1965. V. 1. P. 1.
10. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. М.: Мир, 1983.
11. Egorova D., Kuhl A., Domcke W. // Chem. Phys. 2001. V. 268. P. 105.
12. Egorova D., Domcke W. // Ibid. 2004. V. 166. P. 19.
13. Kuhl A., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 263.
14. Weiss U. Quantum dissipative systems. 2nd ed. Singapore: World Scientific, 1999.
15. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 539.193

**АНГАРМОНИЧЕСКИЕ СИЛОВЫЕ ПОЛЯ И ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ
В ИНТЕРПРЕТАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

© 2008 г. С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов

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

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

Поступила в редакцию 13.03.2007 г.

Рассмотрена проблема описания реальных колебательных спектров больших молекул на основе теории возмущений. Обсуждены уравнения, необходимые для представления теоретических ангармонических силовых полей в различных координатах (декартовых, нормальных и внутренних криволинейных). Дан обзор формул теории возмущений второго порядка, необходимых для расчетов ряда спектроскопических величин (констант ангармоничности, колебательно-вращательного взаимодействия и т.д.). Описана схема учета резонансов, основанная на построении матрицы взаимодействий между колебательными переходами различных типов, которая может служить основой ангармонических расчетов колебаний молекул средней величины.

Теория гармонических нормальных колебаний молекул применительно к задачам физической химии и колебательной спектроскопиишла свое развитие в классических трудах Волькенштейна, Ельяшевича и Степанова [1], Вильсона, Дешиуса и Кросса [2], Маянца [3] и ряда других авторов. Во второй половине XX века она стала стандартным средством интерпретации спектров и изучения внутримолекулярного потенциала многоатомной молекулы. Заметным событием в 70-е годы стало развитие квантово-механических градиентных методов расчета структуры и квадратичных силовых постоянных (Пулаи [4]), что избавило от необходимости решать обратную колебательную задачу и значительно повысило уровень достоверности результатов.

Поскольку экспериментальные колебательные спектры, измеренные с появлением первых ИК- и КР-спектрометров, прямо указывали на существенно ангармонический характер молекулярных колебаний, необходимость в развитии соответствующей теории была осознана еще в 40-е годы, и классическая работа Нильсена [5] появилась практически одновременно с выходом монографий [1, 2]. Однако, несмотря на успехи теории ангармонических колебаний и развитие теории возмущений (см. книгу [6] и обзоры [7–10]), позволяющих рассчитывать фундаментальные частоты и другие спектроскопические величины, их широкое применение сдерживалось относительной сложностью формул (по сравнению с теорией гармонических колебаний), недостаточностью экспериментальных данных для молекул с чис-

лом атомов, большим трех, и значительными затруднениями в получении теоретических квантово-механических кубичных и квартичных силовых полей.

Первая систематическая работа, посвященная изучению колебательной ангармоничности и колебательно-вращательного взаимодействия на примере ряда молекул с использованием теоретических квартичных силовых полей, опубликована в 1988 г. [11]. Появление компьютерной программы SPECTRO [12, 13] и ряда аналогов в 90-х годах (см. обзор [10]), предназначенных для расчета спектроскопических величин на основе заданного в той или иной форме ангармонического силового поля и теории возмущений второго порядка, открыло возможность перейти от расчетов частот гармонических колебаний к расчетам частот ангармонических колебаний и использовать их в качестве стандартного метода интерпретации колебательных спектров. Однако развитие исследований применительно к конкретным молекулам сдерживалось, главным образом, медленным развитием программного обеспечения для получения надежных квартичных силовых полей. Например, возможность расчета ангармонических частот и констант колебательно-вращательного взаимодействия на основе теории возмущений второго порядка в распространенной квантово-механической программе GAUSSIAN [14] появилась лишь в 2003 г.

Теория возмущений не является единственным методом учета ангармоничности. Используется не менее важный вариационный метод (см., например, [15]), называемый также методом колебательного самосогласованного поля, который

основан на численном решении уравнения Шредингера. Преимущество вариационного метода обусловлено, в частности, тем, что при увеличении размера молекулы теория возмущений сталкивается с трудностями из-за возрастания числа резонансов. Однако для молекул среднего размера, по-видимому, более целесообразно использовать именно теорию возмущений, так как вычислительные сложности вариационного метода растут пропорционально шестой степени числа нормальных колебаний.

Ниже приведен обзор основных теоретических подходов, которые используются при работе с квантовомеханическими квартичными силовыми полями и с теорией возмущений для вычисления спектроскопических величин. Подробно рассмотрен расчет колебательных резонансов и смешанных тонов (полиад) как необходимое дополнение к теории возмущений.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ВНУТРЕННИЕ КООРДИНАТЫ

Потенциальную энергию молекулы, геометрия которой изменяется при колебаниях, наиболее естественно выражать во внутренних координатах смещений (изменений длин связей, валентных углов и т.д.), поскольку при этом геометрическая конфигурация молекулы инвариантна относительно трансляций и вращения молекулы как целого.

Классическая колебательная задача в гармоническом приближении [1–3] рассматривается в приближении бесконечно малых смещений атомов относительно положения равновесия. В таком случае используется $3N-6(5)$ (где N – число атомов в молекуле, а $6(5)$ – число внешних степеней свободы для нелинейной (линейной) молекулы) внутренних координат смещений R , которые линейно связаны с декартовыми координатами смещений атомов X посредством матрицы B , элементы которой суть значения первых производных от внутренних координат по декартовым в положении равновесия:

$$R_i = \sum_a B_i^a X_a, \quad B_i^a = \partial R_i / \partial X_a. \quad (1)$$

Дополнительный $6(5) \times 3N$ блок B_0 отвечает массозависимым координатам Экарта R_0 , которые равны нулю для системы координат, жестко связанной с молекулой. Вводимые таким образом внутренние координаты “прямолинейны” в том смысле, что при их изменении атомы смещаются по линейным траекториям относительно положения равновесия.

В гармоническом приближении потенциальная энергия молекулы выражается через координаты R посредством квадратичной формы вида:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} R_i R_j. \quad (2)$$

Поскольку ангармонические колебания с конечной амплитудой предполагают наличие членов более высокого порядка в разложении потенциальной энергии по степеням внутренних координат, целесообразно перейти к использованию несколько иных внутренних координат S , которые в отличие от R позволяли бы описывать смещения атомов, вообще говоря, по криволинейным траекториям, в связи с чем указанные координаты называют “криволинейными” [7, 9]. Координаты S можно представить через декартовы смещения X с помощью разложения в ряд:

$$S_i = \sum_a B_i^a X_a + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b B_i^{ab} X_a X_b + \frac{1}{6} \sum_a \sum_b \sum_c B_i^{abc} X_a X_b X_c + \dots, \quad (3)$$

где коэффициенты B_i^a , B_i^{ab} , B_i^{abc} и т.д., как и в формуле (1), равны производным соответствующего порядка от координат S по декартовым смещениям X . Важно отметить, что, несмотря на очевидное различие в определении координат R и S , их первые производные по X равны [7] и представляют собой хорошо известные s -векторы Вильсона [2]. В координатах S потенциальная энергия молекулы V записывается в виде:

$$V(S) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j F_{ij} S_i S_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k F_{ijk} S_i S_j S_k + \frac{1}{24} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l F_{ijkl} S_i S_j S_k S_l + \dots, \quad (4)$$

где коэффициенты $F_{ij\dots}$ – производные $\partial^{(n)} V / \partial S_i \partial S_j \dots$ в точке равновесия.

Различие между координатами R и S состоит, в частности, в том, что элементы обратной матрицы кинетической энергии G в координатах R не зависят от амплитуды изменения R и не являются их функцией, а полностью определяют их первыми производными в точке равновесия. Напротив, кинетическая энергия в координатах S выражается через матричные элементы – функции самих координат S .

При рассмотрении ангармонических колебаний молекулы важно то, что колебательно-вращательный гамильтониан целесообразно выражать через нормальные координаты Q , диагона-

лизирующие квадратичную форму (2) и линейно зависящие от декартовых смещений X . В этом случае элементы матрицы кинетической энергии не будут функцией координат смещений (X , R или Q). Возникает ситуация, при которой потенциал необходимо выразить посредством криволинейных координат S , а кинетическую энергию целесообразнее записать через линеаризованные смещения (нормальные координаты Q). Это означает, что для расчета спектроскопических величин (например, постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и ангармонических постоянных) с помощью формул теории возмущений второго порядка [6, 8] необходимо уметь преобразовывать потенциал из представления (4) в представление в нормальных координатах:

$$V(Q) = \frac{1}{2} \sum_r \lambda_r Q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \Phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \Phi_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u + \dots, \quad (5)$$

где коэффициенты λ_r , являющиеся гармонически силовыми постоянными в нормальных координатах, пропорциональны квадратам гармонических частот: $\lambda_r = 4\pi^2 c^2 \omega_r^2$ (здесь c – скорость света), а ангармонические силовые постоянные Φ_{rst} и Φ_{rstu} суть производные вида $\partial^{(n)} V / \partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t \dots$

Не менее важна зависимость нормальных координат Q от масс атомов, в то время как потенциальная функция, записанная в криволинейных координатах S , не зависит от масс. Следовательно, при работе с изотопомерами потенциал $V(S)$, инвариантный относительно масс атомов, необходимо далее преобразовывать к представлению в нормальных координатах, отвечающих конкретному изотопомеру.

Таким образом, при решении ангармонической задачи потенциал должен быть записан в виде разложения вида (4) по степеням криволинейных внутренних координат S , которые не зависят от масс и связаны с декартовыми координатами смещений X нелинейным преобразованием, в то время как кинетическая энергия и колебательно-вращательный гамильтониан выражаются через нормальные координаты, зависящие от масс и линейно связанные с декартовыми смещениями.

По аналогии с (3), координаты S можно выразить через нормальные координаты Q с помощью разложения в ряд:

$$S_i = \sum_r L_i^r Q_r + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s L_i^{rs} Q_r Q_s + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t L_i^{rst} Q_r Q_s Q_t + \dots, \quad (6)$$

где коэффициенты L_i^r , L_i^{rs} и L_i^{rst} равны производным соответствующего порядка от координат S по нормальным координатам Q . При этом первые производные $L_i^r = \partial S_i / \partial Q_r$ равны элементам матрицы форм колебаний для гармонической задачи [7].

Подставляя (6) в (4) и сравнивая с (5), можно выразить силовые постоянные в нормальных координатах через силовые постоянные во внутренних криволинейных координатах с помощью следующих выражений [7]:

$$\lambda_r \equiv \Phi_{rr} = \sum_i \sum_j F_{ij} L_i^r L_j^r, \quad (7a)$$

$$\Phi_{rst} = \sum_i \sum_j \sum_k F_{ijk} L_i^r L_j^s L_k^t + \sum_i \sum_j F_{ij} (L_i^{rs} L_j^t + L_i^{rt} L_j^s + L_i^{st} L_j^r), \quad (7b)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{rstu} = & \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l F_{ijkl} L_i^r L_j^s L_k^t L_l^u + \\ & + \sum_i \sum_j F_{ij} (L_i^{rs} L_j^{tu} + L_i^{rt} L_j^{su} + L_i^{ru} L_j^{st}) + \\ & + \sum_i \sum_j \sum_k F_{ijk} (L_i^{rs} L_j^t L_k^u + L_i^{rt} L_j^s L_k^u + L_i^{ru} L_j^s L_k^t + \\ & + L_i^{st} L_j^r L_k^u + L_i^{su} L_j^r L_k^t + L_i^{tu} L_j^r L_k^s) + \sum_i \sum_j F_{ij} \times \\ & \times (L_i^{rst} L_j^u + L_i^{rsu} L_j^t + L_i^{rtu} L_j^s + L_i^{stu} L_j^r). \end{aligned} \quad (7b)$$

Как легко видеть из (7б) и (7в), квадратичные силовые постоянные, выраженные в криволинейных внутренних координатах, при преобразовании к нормальным координатам дают вклад в производные высшего порядка. Это обстоятельство имеет важное следствие.

В силу равенства первых производных от координат R и S по декартовым смещениям X ($B_i^a = \partial R_i / \partial X_a = \partial S_i / \partial X_a$), а также в силу равенства вторых производных от потенциальной энергии V по

внутренним координатам R и S ($F_{ij} = \partial^2 V / \partial R_i \partial R_j = \partial^2 V / \partial S_i \partial S_j$), классическая гармоническая колебательная задача

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{L}\lambda, \quad (8)$$

где $\mathbf{G} = \mathbf{V}\mathbf{m}^{-1}\mathbf{V}^+$, допускает следующую интерпретацию. Обычную процедуру отыскания частот и форм нормальных колебаний можно считать первым этапом расчета частот ангармонических колебаний, где квадратичные силовые постоянные выражены в криволинейных координатах S , а кубические и квартичные – равны нулю. Коль скоро при этом соответствующие кубические и квартичные силовые постоянные в нормальных координатах будут, вообще говоря, ненулевыми согласно (7б) и (7в), то и фундаментальные частоты колебаний при расчете по формулам теории возмущений (см. ниже) будут отличаться от гармонических частот, отвечающих уравнению (8).

Для расчетов по формулам теории возмущений до второго порядка включительно необходимо знать силовые постоянные в нормальных координатах вплоть до квартичных. Если брать за исходное силовое поле во внутренних криволинейных координатах (которое удобно тем, что инвариантно для всех изотопомеров), то для преобразований по формулам (7а)–(7в) необходимо рассчитывать коэффициенты L_i^r , L_i^{rs} и L_i^{rst} . Обозначая производные от декартовых координат смещений по нормальным координатам $\partial X_a / \partial Q_r = H_a^r$, нетрудно получить следующие выражения [7]:

$$L_i^r \equiv \frac{\partial S_i}{\partial Q_r} = \sum_a \frac{\partial S_i}{\partial X_a} \frac{\partial X_a}{\partial Q_r} = \sum_a B_i^a H_a^r, \quad (9a)$$

$$\begin{aligned} L_i^{rs} &\equiv \frac{\partial^2 S_i}{\partial Q_r \partial Q_s} = \sum_a \sum_b \frac{\partial^2 S_i}{\partial X_a \partial X_b} \frac{\partial X_a}{\partial Q_r} \frac{\partial X_b}{\partial Q_s} = \\ &= \sum_a \sum_b B_i^{ab} H_a^r H_b^s, \end{aligned} \quad (9б)$$

$$\begin{aligned} L_i^{rst} &\equiv \frac{\partial^3 S_i}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} = \sum_a \sum_b \sum_c \frac{\partial^3 S_i}{\partial X_a \partial X_b \partial X_c} \times \\ &\times \frac{\partial X_a}{\partial Q_r} \frac{\partial X_b}{\partial Q_s} \frac{\partial X_c}{\partial Q_t} = \sum_a \sum_b \sum_c B_i^{abc} H_a^r H_b^s H_c^t, \end{aligned} \quad (9в)$$

где величины H_a^r определяются известной формулой:

$$H_a^r \equiv \partial X_a / \partial Q_r = \mathbf{m}^{-1} \mathbf{V}^+ (\mathbf{L}^{-1})^+.$$

В то время как первые производные B_i^a в случае использования криволинейных координат совпадают с элементами обычной матрицы Вильсона \mathbf{V} [2], нахождение вторых и третьих производных представляет определенную трудность. Соответствующие формулы можно получить непосредственным дифференцированием по декартовым координатам выражений, определяющих внутренние координаты различных типов. Подробности вывода этих формул описаны во многих публикациях (см., например, [7, 16]). В силу их сложности, а также во избежание ошибок целесообразно прибегнуть к альтернативной возможности получения величин B_i^{ab} и B_i^{abc} путем соответственно одно- и двукратного численного дифференцирования первых производных B_i^a . Использование различных конечно-разностных формул [17] позволяет при этом достигнуть необходимой точности.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СИЛОВОГО ПОЛЯ ИЗ НОРМАЛЬНЫХ КООРДИНАТ ВО ВНУТРЕННИЕ

Ангармонический потенциал во внутренних криволинейных координатах может быть получен различными способами. Его можно восстанавливать, решая обратную задачу с использованием экспериментальных значений различных молекулярных постоянных, зависящих от кубических и квартичных силовых постоянных (например, констант колебательно-вращательного взаимодействия α_r^B , ангармонических констант x , дефектов инерции и т.д.). Для трех- и четырех-пятиатомных молекул высокой симметрии набора экспериментальных данных, в принципе, бывает достаточно для восстановления потенциала. Очевидно, однако, что, ввиду много большего числа параметров потенциала по сравнению с гармонической задачей, даже в самых простых случаях трехатомных молекул решение может быть неоднозначным, а многие параметры определяются с невысокой точностью.

Как и в случае гармонической колебательной задачи, силовые постоянные более высокого порядка, необходимые для анализа ангармонических колебаний, могут быть рассчитаны теоретически. Многие практически важные методы квантово-механических расчетов (метод Хартри-Фока, метод функционала плотности, теория возмущений Мёллера-Плессе второго порядка и т.п.) позволяют рассчитывать аналитически не только градиент электронной энергии, но и ее вторые производные, т.е. непосредственно гармонические силовые постоянные. Для расчета кубических и квартичных силовых постоянных обычно прибегают к двукратному численному дифференцирова-

нию вторых производных [18]. В принципе, численное дифференцирование можно проводить по декартовым внутренним либо нормальным координатам, определяемым путем диагонализации масс-взвешенной матрицы квадратичных силовых постоянных в декартовых координатах.

Наиболее универсально представление ангармонического силового поля в декартовых координатах, от которого можно линейно перейти к представлению в нормальных координатах любого изотомера. Преимущество прямого расчета квартичного силового поля в нормальных координатах [18] в том, что получаемые силовые постоянные можно непосредственно использовать для вычисления спектроскопических величин по формулам теории возмущений второго порядка. При этом для квартичных постоянных можно ограничиться расчетом величин вида Φ_{rrrr} и Φ_{rrss} , что позволяет уменьшить трудоемкость квантовомеханических расчетов. Это, в частности, одно из преимуществ [19] теории возмущений перед вариационным методом. С другой стороны, фактическое условие равенства нулю силовых постоянных вида Φ_{rstu} (где $r \neq s \neq t \neq u$) делает невозможным корректное преобразование такого силового поля в поле для другого изотомера [18], поэтому квантовомеханический расчет необходимо проводить заново. Кроме того, преобразование квартичного силового поля в нормальных координатах (если оно полное) в поле в декартовых координатах следует проводить с учетом криволинейности координат вращения молекулы как целого [20].

Как и в случае теоретического гармонического силового поля, которое часто исправляют эмпирически с помощью небольшого числа масштабирующих множителей [4], для достижения лучшего согласия между рассчитанными и экспериментальными частотами нормальных колебаний, теоретические кубичные и квартичные силовые постоянные также можно подвергать подобной эмпирической коррекции. Очевидно, что сделать это можно только во внутренних (криволинейных) координатах. Поэтому необходимо предварительно преобразовать силовое поле из нормальных координат во внутренние.

Представление ангармонического силового поля во внутренних координатах удобно для сравнения результатов, полученных различными методами (например, теоретических с восстановленными по экспериментальным данным), и для интерпретации силовых постоянных одной или разных молекул (жесткость связей, взаимодействие между сопряженными связями, диссоциация молекул и т.п., т.е. собственно то, ради чего химики обраца-

ют свой интерес к теоретическим расчетам). Очевидно, что ангармоническое силовое поле содержит много больше информации об электронной структуре молекулы, чем гармоническое.

По мере развития теоретических методов усиливается интерес к использованию более сложных квантовомеханических методов, в частности таких, как метод связанных кластеров CCSD(T) с базисами типа aug-cc-pVnZ, которые обеспечивают весьма высокую точность расчетов равновесных конфигураций, однако они слишком громоздки для получения третьих и четвертых производных от электронной энергии даже в варианте с численным дифференцированием. Поэтому было предложено [12] комбинировать квадратичное силовое поле, рассчитываемое с помощью теоретическими методами, с кубичным и квартичным силовым полем, получаемым в более экономичном приближении. Для достижения этой цели также необходимо приводить ангармоническое силовое поле к представлению во внутренних криволинейных координатах.

Вопросы преобразования ангармонических силовых полей из декартовых координат, связанных с нормальными координатами линейным преобразованием, во внутренние криволинейные координаты подробно рассмотрены авторами [21], которые решают многие из вопросов, оставшихся со времен ранних работ [5, 7]. Преобразование внутримолекулярного потенциала в криволинейных внутренних координатах, представленного в виде набора квадратичных (гармонических), кубичных и квартичных силовых постоянных, к набору силовых постоянных в нормальных координатах, осуществляется с помощью преобразований (7а)–(7в). Для решения многих задач (см. выше) необходимо проводить обратное преобразование от нормальных координат к внутренним криволинейным.

Хотя в работе [21] рассмотрены преобразования между силовыми постоянными потенциала в декартовых и внутренних координатах, замена матричных элементов B и A на их аналоги для нормальных координат \mathbf{L} и \mathbf{M} :

$$B_i^a = \partial S_i / \partial X_a,$$

$$A_a^i = \partial X_a / \partial S_i = [\mathbf{m}^{-1} \mathbf{B}^+ (\mathbf{Bm}^{-1} \mathbf{B}^+)^{-1}]_a^i,$$

$$L_i^r = \partial S_i / \partial Q_r, \quad M_r^i = \partial Q_r / \partial S_i = (\mathbf{L}^{-1})_r^i$$

приводит к преобразованиям, справедливым для перехода между нормальными и внутренними координатами соответственно.

Необходимость проводить квантово-механический расчет силовых постоянных в точке равновесия (когда остаточные силы равны нулю) отмечалась еще Пулай в его программной работе [4]. В [21] наглядно показано, что при использова-

нии криволинейных внутренних координат силы, соответствующие декартовым (нормальным) координатам, дают вклад в квадратичные силовые постоянные. Более того, в точке равновесия преобразование между квадратичными силовыми постоянными в декартовых (нормальных) и во внутренних координатах линейно в обе стороны как для прямолинейных, так и для криволинейных координат. Ниже приведены основные результаты из [21, 22], необходимые для прямого и обратного преобразований между силовыми полями во внутренних и нормальных координатах.

Преобразование сил в декартовых координатах в силы во внутренних координатах дается формулой:

$$F_i = -\partial V/\partial S_i = -\sum_a \frac{\partial V}{\partial X_a} A_a^i = \sum_a f_a A_a^i,$$

где f – декартовы силы (далее f также обозначают силовые постоянные). Соответствующее преобразование квадратичных силовых постоянных в декартовых координатах во внутренние криволинейные координаты выглядит так:

$$\begin{aligned} F_{ij} &= \frac{\partial^2 V}{\partial S_i \partial S_j} = \sum_a \sum_b \frac{\partial^2 V}{\partial X_a \partial X_b} A_a^i A_b^j - \\ &- \sum_k \frac{\partial V}{\partial S_k} \left(\sum_a \sum_b \frac{\partial^2 S_k}{\partial X_a \partial X_b} A_a^i A_b^j \right) = \\ &= \sum_a \sum_b f_{ab} A_a^i A_b^j - \sum_k F_k \left(\sum_a \sum_b B_k^{ab} A_a^i A_b^j \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Применительно к нормальным координатам формула (10) примет вид:

$$\begin{aligned} F_{ij} &= \frac{\partial^2 V}{\partial S_r \partial S_j} = \sum_r \sum_s \frac{\partial^2 V}{\partial Q_r \partial Q_s} M_r^i M_s^j - \\ &- \sum_k \frac{\partial V}{\partial S_k} \left(\sum_r \sum_s \frac{\partial^2 S_k}{\partial Q_r \partial Q_s} M_r^i M_s^j \right) = \\ &= \sum_r \lambda_r M_r^i M_r^j - \sum_k F_k \left(\sum_r \sum_s L_k^{rs} M_r^i M_s^j \right). \end{aligned}$$

При переходе к более громоздким преобразованиям от кубичных/квартичных силовых постоянных

в декартовых координатах к внутренним целесообразно ввести новые обозначения:

$$C_x^{ij\dots} = \sum_a \sum_b \dots (B_x^{ab\dots} A_a^i A_b^j \dots),$$

$$N_x^{ij\dots} = \sum_r \sum_s \dots (L_x^{rs\dots} M_r^i M_s^j \dots).$$

Тогда преобразования от кубичных силовых постоянных в декартовых (нормальных) координатах к внутренним координатам примут вид:

$$\begin{aligned} F_{ijk} &= \sum_a \sum_b \sum_c f_{abc} A_a^i A_b^j A_c^k - \\ &- \left(\sum_x F_{ix} C_x^{jk} + \sum_x F_{jx} C_x^{ik} + \sum_x F_{kx} C_x^{ij} \right) - \sum_x F_x C_x^{ijk}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{ijk} &= \sum_r \sum_s \sum_t \Phi_{rst} M_r^i M_s^j M_t^k - \\ &- \left(\sum_x F_{ix} N_x^{jk} + \sum_x F_{jx} N_x^{ik} + \sum_x F_{kx} N_x^{ij} \right) - \sum_x F_x N_x^{ijk}. \end{aligned}$$

Наконец, преобразования от квартичных силовых постоянных в декартовых (нормальных) координатах к внутренним координатам выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} F_{ijkl} &= \sum_a \sum_b \sum_c \sum_d f_{abcd} A_a^i A_b^j A_c^k A_d^l - \\ &- \left(\sum_x F_{ix} C_x^{jkl} + \sum_x F_{jx} C_x^{ikl} + \sum_x F_{kx} C_x^{ijl} + \sum_x F_{lx} C_x^{ijk} \right) - \\ &- \left(\sum_x \sum_y F_{xy} C_x^{ij} C_y^{kl} + \sum_x \sum_y F_{xy} C_x^{ik} C_y^{jl} + \right. \\ &+ \left. \sum_x \sum_y F_{xy} C_x^{il} C_y^{jk} \right) - \left(\sum_x F_{ijx} C_x^{kl} + \sum_x F_{ikx} C_x^{jl} + \right. \\ &+ \sum_x F_{ilx} C_x^{jk} + \sum_x F_{jlx} C_x^{ik} + \sum_x F_{jlx} C_x^{ik} + \\ &+ \left. \sum_x F_{klx} C_x^{ij} \right) - \sum_x F_x C_x^{ijkl}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F_{ijkl} = & \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \Phi_{rstu} M_r^i M_s^j M_t^k M_u^l - \\
& - \left(\sum_x F_{ix} N_x^{jkl} + \sum_x F_{jx} N_x^{ikl} + \sum_x F_{kx} N_x^{ijl} + \sum_x F_{lx} N_x^{ijk} \right) - \\
& - \left(\sum_x \sum_y F_{xy} N_x^{ij} N_y^{kl} + \sum_x \sum_y F_{xy} N_x^{ik} N_y^{jl} + \right. \\
& + \left. \sum_x \sum_y F_{xy} N_x^{ij} N_y^{jk} \right) - \left(\sum_x F_{ijx} N_x^{kl} + \sum_x F_{ikx} N_x^{jl} + \right. \\
& + \sum_x F_{ilx} N_x^{jk} + \sum_x F_{jix} N_x^{kl} + \sum_x F_{jlx} N_x^{ik} + \\
& \left. + \sum_x F_{kix} N_x^{jl} \right) - \sum_x F_x N_x^{ijkl}.
\end{aligned}$$

Следует отметить, что, как и в случае преобразования силовых постоянных из криволинейных внутренних координат в нормальные, декартовы силы и силовые постоянные дают вклад в силовые постоянные более высокого порядка.

Примечательно, что трансформация квартичного силового поля из внутренних координат в нормальные требует знания первых, вторых и третьих производных от криволинейных координат по нормальным (L_i^r , L_i^{rs} и L_i^{rst}), в то время как обратное преобразование по формулам Аллена [21] использует те же величины плюс первые производные от нормальных координат по криволинейным внутренним $\partial Q/\partial S$. В работе [12] упоминается аналогичное обратное преобразование, требующее знания также вторых и третьих производных ($\partial^2 Q/\partial S^2$, $\partial^3 Q/\partial S^3$) и имеющее тот же формализм, что и прямое преобразование. Совокупность производных $\partial^{(n)} Q/\partial S^{(n)}$ в работе [12] названа \mathbf{Y}^* -тензором по аналогии с \mathbf{L}^* -тензором в [7], а сами производные определяются по формулам:

$$\begin{aligned}
Y_r^i &= \partial Q_r / \partial S_i = (\mathbf{L}^{-1})_r^i, \\
Y_r^{ij} &= \frac{\partial^2 Q_r}{\partial S_i \partial S_j} = - \sum_s \sum_t Y_s^i Y_t^j \sum_k Y_r^k L_k^{st}, \\
Y_r^{ijk} &= \frac{\partial^3 Q_r}{\partial S_i \partial S_j \partial S_k} = - \sum_s \sum_t \sum_u Y_s^i Y_t^j Y_u^k \sum_l Y_r^l L_l^{stu} - \\
& - \sum_s \sum_t (Y_s^i Y_t^{jk} + Y_s^j Y_t^{ik} + Y_s^k Y_t^{ij}) \sum_l Y_r^l L_l^{st}.
\end{aligned}$$

Аналогичные формулы для производных $A_a^{ij\dots} = \partial^{(n)} X_a / \partial S_i \partial S_j \dots$ получены в [21] (формулы (25), (29) в [21]), но они приведены для полноты рассмотрения и непосредственно не используются.

РАСЧЕТ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ПО ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА

В разработку теории возмущений второго порядка наибольший вклад внес Нильсен, опубликовавший в 1951 г. работу, где дан подробный вывод формул для расчета спектроскопических величин из квантовой механики [5]. В 1972 г. опубликован обзор [8], а в 1982 г. вышла книга [6], в которых теория возмущений изложена в деталях. Целесообразно вкратце напомнить основные положения указанной теории, что важно для понимания специальных случаев, а именно наличия резонансов. Колебательно-вращательный гамильтониан многоатомной молекулы после ряда упрощений можно представить в виде разложения по порядкам величины и найти приближенное решение, используя методы теории возмущений:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(0)} + \lambda \mathbf{H}^{(1)} + \lambda^2 \mathbf{H}^{(2)} + \dots$$

После отыскания решения для $H^{(0)}$ можно аналитически составить такие линейные комбинации полученных собственных функций, что во втором порядке теории возмущений преобразованные слагаемые $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$ примут диагональный вид, а исходный гамильтониан будет равен сумме диагональных матриц:

$$\mathbf{H}' \equiv \mathbf{H}'\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{H}^{(0)} + \lambda \mathbf{H}^{(1)} + \lambda^2 \mathbf{H}^{(2)} + \dots$$

Далее можно получить аналитические выражения для спектроскопических величин, например для коэффициентов разложения колебательной энергии по степеням $(v_r + 1/2)$, где v_r – соответствующее квантовое число. Остановимся на основных формулах и вопросах, возникающих при расчетах спектроскопических констант с использованием теории возмущений.

Для упрощения формул в теории возмущений используются так называемые “безразмерные” [7] нормальные координаты q , которые связаны с Q следующим образом:

$$q_r = k \omega_r^{1/2} Q_r, \quad k = 2\pi(c/h)^{1/2}.$$

Тогда потенциальная энергия (5), выраженная в единицах cm^{-1} , принимает вид:

$$V(hc)^{-1} = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_r \sum_s \sum_t \Phi_{rst} q_r q_s q_t +$$

$$+ \frac{1}{24} \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u \Phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \dots \quad (11)$$

Обычно силовые постоянные в нормальных координатах $[Q] = (\text{а.е.м.})^{1/2} \text{ \AA}$ заданы в следующих единицах:

$$[\lambda_r] = (\text{а.е.м.})^{-1} \text{ \AA}^{-2} \text{ Дж} \times 10^{-18},$$

$$[\Phi_{rst}] = (\text{а.е.м.})^{-3/2} \text{ \AA}^{-3} \text{ Дж} \times 10^{-18},$$

$$[\Phi_{rstu}] = (\text{а.е.м.})^{-2} \text{ \AA}^{-4} \text{ Дж} \times 10^{-18}.$$

В таком случае “безразмерные” силовые постоянные в (11) определяются по формулам:

$$\omega_r = (2\pi c)^{-1} \lambda_r^{1/2},$$

$$\Phi_{rst} = (hck^3 (\omega_r \omega_s \omega_t)^{1/2})^{-1} \Phi_{rst},$$

$$\Phi_{rstu} = (hck^4 (\omega_r \omega_s \omega_t \omega_u)^{1/2})^{-1} \Phi_{rstu}.$$

На основе набора безразмерных силовых постоянных в нормальных координатах, используя формулы, которые получаются с помощью теории возмущений второго порядка, нетрудно рассчитать целый ряд спектроскопических констант, которые имеют первостепенное значение для интерпретации микроволновых (чисто вращательных) и колебательно-вращательных спектров. В первую очередь, к их числу относятся константы колебательно-вращательного взаимодействия α_r^B и ангармонические константы x_{rs} . Наблюдаемые экспериментально вращательные постоянные B_v (для набора колебательных квантовых чисел v) связаны с равновесными постоянными B_e следующим соотношением:

$$B_v = B_e - \sum_r \alpha_r^B \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (11a)$$

где суммирование проводится по всем нормальным колебаниям, а члены более высокого порядка малости в разложении по степеням $(v_r + 1/2)$ содержат константы γ_{rs}^B , редко определяемые экспериментально и величины которых примерно на два порядка меньше α_r^B [8].

Систему колебательных энергетических уровней в спектроскопии принято аппроксимировать в виде аналогичного (11a) ряда по степеням $(v_r + 1/2)$:

$$V = \sum_r \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \geq s} x_{rs} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (12)$$

Тогда фундаментальные частоты колебаний ν_r будут выражаться через гармонические частоты и константы ангармоничности следующим образом:

$$\nu_r = \omega_r + 2x_{rr} + \frac{1}{2} \sum_{s \neq r} x_{rs}, \quad (13)$$

а обертона ($2\nu_r$) и составные частоты ($\nu_r + \nu_s$) можно выразить соответственно так [23, 24]:

$$(2\nu_r) = 2\omega_r + 6x_{rr} + \sum_{s \neq r} x_{rs} = 2(\nu_r + x_{rr}),$$

$$(\nu_r + \nu_s) = \omega_r + \omega_s + 2(x_{rr} + x_{ss} + x_{rs}) +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{t \neq r, s} (x_{rt} + x_{st}) = 2(\nu_r + \nu_s + x_{rs}).$$

Для расчета постоянных колебательно-вращательного взаимодействия в случае асимметричных волчков $\alpha_r^{(b)}$ ($b = A, B, C$) теория возмущений приводит к следующей формуле [8]:

$$\alpha_r^{(i)} = -2 \frac{(B_e^{(i)})}{\omega_r} \left[\frac{3}{4} \sum_j \left(\frac{\partial I^{(ij)}}{\partial Q_r} \right)^2 (I_{jj})^{-1} + \sum_{s \neq r} (\zeta_{rs}^{(b)}) \frac{23\omega_r^2 + \omega_s^2}{\omega_r^2 - \omega_s^2} + \pi \left(\frac{c}{h} \right)^{1/2} \sum_s \Phi_{rrs} \frac{\partial I^{(ii)}}{\partial Q_s} \left(\frac{\omega_r}{\omega_s^{3/2}} \right) \right], \quad (14)$$

где ω_r – гармоническая частота (см^{-1}), $I^{(ii)}$ – i -й главный момент инерции для равновесной геометрии, $\partial I^{(ii)} / \partial Q_r$ – производная от матричного элемента тензора инерции по нормальной координате, $\zeta_{rs}^{(i)}$ – постоянная кориолисова взаимодействия, а Φ_{rrs} – кубичная силовая постоянная. При численных расчетах по формуле (14) следует обратить особое внимание на то, что в последнем слагаемом знаки нормальных координат при расчете силовых постоянных и производных тензора инерции должны быть согласованы.

Постоянные ангармоничности можно выразить следующим образом (формула справедлива для асимметричных волчков) [8]:

$$x_{rr} = \Sigma_1 + \Sigma_2 = \left\{ \frac{1}{16} \Phi_{rrrr} \right\} - \left\{ \frac{1}{32} \sum_s \Phi_{rrs}^2 \Omega_{rs} (\omega_r, \omega_s) \right\}, \quad (15)$$

$$x_{rs} = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3 = \left\{ \frac{1}{4} \Phi_{rrss} \right\} -$$

$$- \left\{ \frac{1}{4} \sum_t \frac{\Phi_{rrt} \Phi_{sst}}{\omega_t} + \frac{1}{8} \sum_t \Phi_{rst}^2 \Omega_{rst}(\omega_r, \omega_s, \omega_t) \right\} + \quad (16)$$

$$+ \left\{ \sum_i B_e^{(i)} (\zeta_{rs}^{(i)})^2 \left(\frac{\omega_r}{\omega_s} + \frac{\omega_s}{\omega_r} \right) \right\}.$$

Здесь A_e, B_e, C_e – вращательные постоянные, а $\zeta_{rs}^{(i)}$ – постоянные кориолисова взаимодействия. Слагаемые Σ_i соответственно обозначают вклады за счет квартичных (Σ_1) и кубичных силовых постоянных (Σ_2), а также кориолисова взаимодействия (Σ_3). Как легко убедиться, величины x_{rs} инвариантны к изменению знаков нормальных координат. Величины $\Omega_{rs}(\omega_r, \omega_s)$ и $\Omega_{rst}(\omega_r, \omega_s, \omega_t)$ допускают следующие компактные или развернутые формы записи [25]:

$$\Omega_{rs}(\omega_r, \omega_s) = 2 \frac{8\omega_r^2 - 3\omega_s^2}{\omega_s(4\omega_r^2 - \omega_s^2)} = \quad (17)$$

$$= \frac{1}{2\omega_r + \omega_s} + \frac{4}{\omega_s} - \frac{1}{2\omega_r - \omega_s},$$

$$\Omega_{rst}(\omega_r, \omega_s, \omega_t) =$$

$$= -4 \frac{\omega_t(\omega_r^2 + \omega_s^2 - \omega_t^2)}{((\omega_r + \omega_s)^2 - \omega_t^2)((\omega_r - \omega_s)^2 - \omega_t^2)} = \quad (18)$$

$$= (\omega_r + \omega_s + \omega_t)^{-1} + (-\omega_r + \omega_s + \omega_t)^{-1} +$$

$$+ (\omega_r - \omega_s + \omega_t)^{-1} - (\omega_r + \omega_s - \omega_t)^{-1}.$$

Из формул (14), (17), (18) видно, что при определенных соотношениях между частотами $\omega_r, \omega_s, \omega_t$ некоторые знаменатели обращаются в нуль, т.е. теория возмущений становится неприменимой при указанных обстоятельствах [5, 6]. Возвращаясь к теории возмущений, которая приводит к указанным выше формулам, можно сделать вывод, что при близости соответствующих колебательных энергетических уровней (например, $2\omega_r \approx \omega_s$ или $\omega_r + \omega_s \approx \omega_t$) не удастся привести матрицу гамильтониана к диагональному виду. Эффекты такого рода, называемые резонансами, подразделяют на несколько видов (резонансы Ферми, Дарлинг–Деннисона [26] и кориолисовы).

Для корректной обработки резонансов Ферми в рамках теории возмущений необходимо, во-первых, исключить соответствующие взаимодействия из формул (17), (18), переходя к так называемым невозмущенным постоянным ангармоничности x^* , а затем учесть влияние искривленных взаимодействий, рассчитывая соответствующие матричные элементы и диагонализировав выделенный блок (или блоки) матрицы гамильтониана. Таким образом, большинство взаимодействий между нормальными колебаниями в рамках тео-

рии возмущений учитывается в формулах (15), (16), а те взаимодействия, которые нарушают справедливость основной формулы для эффективного гамильтониана (12), должны обрабатываться отдельно. Очевидно, что необходим некоторый критерий [27], позволяющий всякий раз определять, можно ли оставить конкретное взаимодействие в формулах (15), (16) или считать его резонансом. Для исключения взаимодействий $2\omega_r \approx \omega_s$ (резонанс Ферми типа 1) и $\omega_r + \omega_s \approx \omega_t$ (резонанс Ферми типа 2) из формул (15), (16) необходимо удалить соответствующие дроби из развернутой записи величин $\Omega_{rs}(\omega_r, \omega_s)$ и $\Omega_{rst}(\omega_r, \omega_s, \omega_t)$ в формулах (17), (18),

$$\Omega_{rs}^*(\omega_r, \omega_s) = 1/(2\omega_r + \omega_s) + 4/\omega_s,$$

$$\Omega_{rst}^*(\omega_r, \omega_s, \omega_t) = (\omega_r + \omega_s + \omega_t)^{-1} +$$

$$+ (-\omega_r + \omega_s + \omega_t)^{-1} + (\omega_r - \omega_s + \omega_t)^{-1}.$$

Остановимся на критериях резонансов Ферми обоих типов более подробно [27]. Если задать некоторую пороговую величину влияния резонансов на фундаментальные частоты (например, $\tau = 0.1 \text{ см}^{-1}$), то из формул (13), (15), (16) видно, что вклады, отвечающие взаимодействиям $2\omega_r \approx \omega_s$ и $\omega_r + \omega_s \approx \omega_t$, соответственно равны

$$P_{rs} = \Phi_{rrs}^2 [16(2\omega_r - \omega_s)]^{-1}$$

$$\text{и } P_{rst} = \Phi_{rst}^2 [16(\omega_r + \omega_s + \omega_t)]^{-1}.$$

В таком случае общий критерий резонансов Ферми обоих типов целесообразно задать в виде $P_{rs(t)} > \tau$, при условии, что $\Delta_{rs} \equiv (2\omega_r - \omega_s) > \Delta$ или $\Delta_{rst} \equiv (\omega_r + \omega_s - \omega_t) > \Delta$, где Δ – пороговая величина (обычно выбирают $\sim 200 \text{ см}^{-1}$).

Из изложенного выше следует несколько важных выводов. Во-первых, удаленность взаимодействующих колебательных состояний не является определяющим критерием отсутствия резонансов. В работе [27] приводится пример, когда для молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ имеет место выраженный резонанс $2\omega_1 \approx \omega_2$ при величинах $\Delta_{12} = 187 \text{ см}^{-1}$ и $\Phi_{122} = 144.6 \text{ см}^{-1}$. Во-вторых, необходимо четко понимать, что неравенство нулю кубичных силовых постоянных Φ_{rrs} и Φ_{rst} автоматически означает наличие определенной степени взаимодействия соответствующих нормальных колебаний, которое учитывается посредством соответствующих членов в формулах (15), (16) для постоянных ангармоничности, а в случае возникновения критически малых величин в знаменателях в формулах (17), (18) взаимодействие соответствующих нормальных колебаний исключается из постоянных ангармоничности и учитывается с помощью дополнительной процедуры, которая описана ниже.

Как показано в классической работе Нильсена [5], для расчета величин колебательных уровней энергии при наличии резонансов Ферми обоих типов необходимо найти собственные значения соответствующих матриц размерности 2×2 вида

$$\begin{bmatrix} 2\nu_r & \varphi_{rrs}/4 \\ \varphi_{rrs}/4 & \nu_s \end{bmatrix}$$

для резонанса Ферми первого типа ($2\omega_r \approx \omega_s$) и

$$\begin{bmatrix} \nu_r + \nu_s & \varphi_{rst}/\sqrt{8} \\ \varphi_{rst}/\sqrt{8} & \nu_t \end{bmatrix}$$

для резонанса Ферми второго типа ($\omega_r + \omega_s \approx \omega_t$) соответственно. В общем виде для произвольных колебательных квантовых чисел ν_r, ν_s, ν_t матричные элементы эффективного колебательного гамильтониана $H_{\text{vib}}^{\text{eff}}$, отвечающие резонансам Ферми, равны [19]

$$k_{rrs} = \langle \nu_r + 2, \nu_s | H_{\text{vib}}^{\text{eff}} | \nu_r, \nu_s + 1 \rangle = \varphi_{rrs} [(\nu_r + 2)(\nu_r + 1)(\nu_s + 1) / 32]^{1/2}, \quad (19)$$

$$k_{rst} = \langle \nu_r + 1, \nu_s + 1, \nu_t | H_{\text{vib}}^{\text{eff}} | \nu_r, \nu_s, \nu_t + 1 \rangle = \varphi_{rst} [(\nu_r + 1)(\nu_s + 1)(\nu_t + 1) / 8]^{1/2}. \quad (20)$$

Резонансом Дарлинг–Деннисона [26] называют взаимодействие между обертонами вида $2\omega_r \approx 2\omega_s$. Их влияние на значения уровней энергии следует также определять, находя собственные значения матрицы 2×2 вида:

$$\begin{bmatrix} 2\nu_r & K_{rrss}/2 \\ K_{rrss}/2 & 2\nu_s \end{bmatrix}.$$

Для произвольных значений квантовых чисел ν_r, ν_s соответствующий матричный элемент эффективного колебательного Гамильтониана $H_{\text{vib}}^{\text{eff}}$, отвечающий резонансу Дарлинг–Деннисона, равен [19]

$$k_{rrss} = \langle \nu_r + 2, \nu_s | H_{\text{vib}}^{\text{eff}} | \nu_r, \nu_s + 2 \rangle = K_{rrss} [(\nu_r + 2)(\nu_r + 1)(\nu_s + 1)(\nu_s + 2) / 16]^{1/2}. \quad (21)$$

Значение эффективной квартичной силовой постоянной K_{rrss} можно рассчитать по формуле [23]

$$K_{rrss} = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3 = \left\{ \frac{1}{4} \varphi_{rrss} \right\} + \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\varphi_{rrs}^2}{\omega_r} + \frac{\varphi_{rss}^2}{\omega_s} \right) - \frac{\varphi_{rrr}\varphi_{ssr} + \varphi_{sss}\varphi_{rrs}}{6(\omega_r + \omega_s)} \right\}$$

$$- \sum_t \frac{\varphi_{rst}^2}{2\omega_t} + \sum_t \frac{\varphi_{rrt}\varphi_{sst}\omega_t}{4((\omega_r + \omega_s)^2 - \omega_t^2)} \left\} - \left\{ 4 \sum_i B_e^{(i)} (\zeta_{rs}^{(i)})^2 \right\}.$$

В том случае, если конкретные основные тона ν_r , обертона ($2\nu_r$) или составные тона ($\nu_r + \nu_s$) одновременно участвуют в нескольких резонансных взаимодействиях (такая ситуация, очевидно, должна часто встречаться в многоатомных молекулах), результирующие возмущенные энергетические уровни будут равны собственным значениям матрицы соответствующей размерности, на диагонали которой стоят частоты взаимодействующих тонов, а недиагональные элементы можно найти по формулам (19)–(21). В общем виде такая матрица будет выглядеть так:

$$\begin{bmatrix} \nu_i & 0 & k_{ijj} & \dots & k_{ilm} & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \hline k_{ijj} & \dots & 2\nu_j & k_{jjk} & 0 & 0 \\ \dots & \dots & k_{jjk} & \dots & 0 & 0 \\ \hline k_{ilm} & \dots & 0 & 0 & \nu_l + \nu_m & 0 \\ \dots & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots \end{bmatrix}.$$

При этом компоненты собственных векторов этой матрицы колебательных взаимодействий будут показывать, какие именно и с какими коэффициентами невозмущенные основные тона, обертона или составные тона участвуют в результирующих смешанных тонах (полиадах). Если ограничиться расчетом только уровней колебательных переходов и не принимать во внимание интенсивности полос поглощения или рассеяния, что выходит за рамки данной работы, то этот этап завершает расчет частот ангармонических колебаний.

Кориолисовы резонансы влияют не на колебательные частоты, а на значения индивидуальных констант колебательно-вращательного взаимодействия. Для учета таких резонансов используется тот же прием, что и для резонансов Ферми, а именно модифицируется соответствующий член (формула (14)), содержащий резонансный знаменатель [5, 6]. Проблему возникновения кориолисовых резонансов можно обойти, если необходимо найти не индивидуальные значения указанных констант, а их сумму по всем нормальным модам, что и требуется при определении равновесных геометрических структур [28]. Как отмечается в работах [29, 30], суммируя среднее слагаемое в формуле (14) по всем нормальным координатам,

можно получить следующее выражение, в котором отсутствует резонансный знаменатель:

$$\begin{aligned} \sum_r \alpha_r^{B(\text{Coriolis})} &= -2(B_e^{(b)})^2 \sum_r \frac{1}{\omega_r} \times \\ &\times \left[\sum_{s \neq r} (\zeta_{rs}^{(b)})^2 \frac{3\omega_r^2 + \omega_s^2}{\omega_r^2 - \omega_s^2} \right] = \\ &= +2(B_e^{(b)})^2 \sum_{r < s} (\zeta_{rs}^{(b)})^2 \frac{(\omega_r - \omega_s)^2}{\omega_r \omega_s (\omega_r + \omega_s)}. \end{aligned}$$

ПРОБЛЕМА ПОДГОНКИ РАСЧЕТНЫХ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ

Гармонические частоты, которые обычно заметно отличаются от экспериментальных (особенно для частот $\approx 1000 \text{ см}^{-1}$), можно подогнать, используя ту или иную схему масштабирования. Масштабировать можно сами частоты (для этого нет необходимости трансформировать квантовомеханическое силовое поле в декартовых координатах во внутренние координаты) или собственно гармонические силовые постоянные во внутренних координатах. Наиболее распространен метод Пулай [4]. Очевидно, что масштабирование может быть использовано и для ангармонического силового поля. При этом процедура масштабирования может проводиться по-разному. Можно корректировать лишь гармоническую часть силового поля, что может быть теоретически обосновано [21]. Ангармонические силовые постоянные можно масштабировать также по-разному (см., например, [31]).

В целом, для исправления (масштабирования) ангармонического силового поля необходимо вначале трансформировать ангармоническое силовое поле во внутренние координаты, а затем после выполнения необходимой коррекции перевести к нормальным координатам. Формулы для выполнения указанных преобразований приведены выше. Эффективность указанного метода пока изучена недостаточно.

В работе [21] предлагается альтернативный метод исправления ангармонического силового поля, основанный на расчете силового поля для неравновесной геометрии и последующем учете вкладов первых производных в силовые постоянные более высоких порядков. В отличие от метода масштабирования для предсказания колебательных частот в этом методе используется эмпирическая информация лишь о геометрической структуре. Пока трудно судить о том, может ли указанный метод заменить масштабирование. Хотя результаты, полученные с помощью этого

метода для молекулы кетена [32] впечатляющи, пока рано судить о том, насколько эффективным окажется данный подход для других молекул.

Еще одним методом, позволяющим подогнать расчетные ангармонические частоты к экспериментальным, является метод вариации гармонических частот [33, 34]. В этом методе ангармоническое силовое поле полагается фиксированным и берется из квантовомеханического расчета. Далее вычисляются разности между рассчитанными значениями фундаментальных частот и экспериментальными и соответствующим образом корректируются величины гармонических частот. Поскольку постоянные ангармоничности (см. уравнения (15), (16)) зависят от гармонических частот, необходимо провести несколько итераций, прежде чем рассчитанные и экспериментальные фундаментальные частоты совпадут. Далее можно вычислить частоты обертонов и составных частот. Полученные значения скорректированных гармонических частот позволяют также оценить величины масштабирующих множителей. Действительно, зная частоты и формы колебаний, можно восстановить вид матрицы гармонических силовых постоянных и далее получить масштабирующие множители, сравнивая ее диагональные элементы с элементами исходной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Т. I. М.: Гостехиздат, 1949.
2. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Маянц Л.С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
4. Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 10. P. 2550.
5. Nielsen H.H. // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. № 2. P. 90.
6. Papoušek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational / Rotational Spectra. Prague: Academia, 1982.
7. Hoy A.R., Mills I.M., Strey G. // Mol. Phys. 1972. V. 24. № 6. P. 1265.
8. Mills I.M. // Molecular Spectroscopy: Modern Research / Ed. by K.N. Rao, C.W. Mattheus. N.Y.: Acad. Press, 1972. P. 115.
9. Mills I.M. // Theoretical Chemistry. V. 1. Quantum Chemistry. A Specialist Periodical Report. L.: Chem. Soc., 1974. P. 110.
10. Sarka K., Demaison J. // Computational Molecular Spectroscopy / Ed. by P. Jensen, P.R. Bunker. N.Y.: John Wiley & Sons Ltd., 2000. P. 255.
11. Clabo D.A. (Jr.), Allen W.D., Remington R.B. et al. // Chem. Phys. 1988. V. 123. № 2. P. 187.
12. Green W.H., Jayatilaka D., Willetts A. et al. // J. Phys. Chem. 1990. V. 93. № 7. P. 4965.

13. *Gaw J.F., Willetts A., Green W.H. et al.* // *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics* / Ed. by J.M. Bowman. Greenwich: JAI Press, 1990.
14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian Inc., Pittsburgh, 2003.
15. *Грибов Л.А., Павлючко А.И.* // Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1998.
16. *Pariseau M.A., Suzuki I., Overend J.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. № 7. P. 2335.
17. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами / Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. М.: Наука, 1979.
18. *Schneider W., Thiel W.* // *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 157. № 4. P. 367.
19. *Amos R.D., Handy N.C., Green W.H. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. № 11. P. 8323.
20. *Thiel W.* // *Mol. Phys.* 1989. V. 68. № 2. P. 427.
21. *Allen W.D., Császár A.G.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 4. P. 2983.
22. *Allen W.D., Császár A.G., Szalay V. et al.* // *Mol. Phys.* 1996. V. 89. № 5. P. 1213.
23. *Barone V.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 1. P. 014108.
24. *Barone V.* // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. P. 4146.
25. *Neugebauer J., Hess B.A.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. № 16. P. 7215.
26. *Darling B.T., Dennison D.M.* // *Phys. Rev.* 1940. V. 57. P. 128.
27. *Martin J.M.L., Lee T.J., Taylor P.R. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. № 7. P. 2589.
28. *Bak K.L., Gauss J., Jorgensen P., Olsen J. et al.* // *Ibid.* 2001. V. 114. № 15. P. 6548.
29. *Pawlowski F., Jorgensen P., Olsen J. et al.* // *Ibid.* 2002. V. 116. № 15. P. 6482.
30. *East A.L.L., Johnson C.S., Allen W.D.* // *Ibid.* 1993. V. 98. № 2. P. 1299.
31. *Sipachev V.A.* // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 693. P. 235.
32. *East A.L.L., Allen W.D., Klippenstein S.J.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. № 21. P. 8506.
33. *Miani A., Cané E., Palmieri P. et al.* // *Ibid.* 2000. V. 112. № 1. P. 248.
34. *Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 3. С. 425.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 541.64:532.77

**ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ КОМПЛЕКСА ПОЛИМЕР–СЕЛЕН
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ИОНОГЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ
МАТРИЦЫ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР**

© 2008 г. С. В. Валуева, А. И. Киппер, Л. Н. Боровикова, Д. Ю. Ершов, Н. А. Матвеева

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

E-mail: kipper@imc.macro.ru

Поступила в редакцию 06.12.2006 г.

С использованием комплекса оптических методов изучены наноструктуры, образующиеся в процессе восстановления ионного селена в редокс-системе селенит–аскорбат в водном растворе поликатиона поли-N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата. Установлена связь молекулярной массы полимерной матрицы при ее изменении в широком диапазоне ($M_w = (0.03–13) \times 10^6$) с морфологическими характеристиками наноструктур – молекулярной массой, плотностью, формой, статистическими и гидродинамическими размерами. Показано, что на ряд морфологических характеристик наноструктур существенное влияние оказывают также массовое соотношение компонентов комплекса полимер–селен и концентрация полимера в реакционной смеси. В области образования устойчивых дисперсий для полимерных наноструктур рассчитаны значения энергии Гиббса взаимодействия макромолекула–наночастица Se^0 . Охарактеризовано термодинамическое состояние растворов наноструктур.

В отсутствие стабилизаторов металлические наночастицы в водных растворах агрегативно неустойчивы. Один из наиболее перспективных способов получения стабильных наночастиц – восстановление их ионных форм в растворах полимеров. При этом в ходе псевдоматричного синтеза происходит взаимное “узнавание” макромолекул и формирующихся наночастиц, что обеспечивает контроль их размеров путем варьирования характеристик полимеров и реакционной среды [1].

Следует отметить, что практически не изучены полимер-стабилизированные наночастицы неметаллов. Особый интерес в этом плане представляют наночастицы аморфного селена (нано- $a-Se^0$), которые обладают не только уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и каталитическими свойствами, но и широким профилем биологической активности [2].

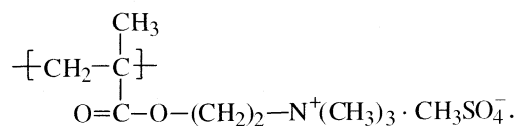
Ранее было показано, что при восстановлении ионов селена в растворах полимеров (при варьировании структуры последних) протекают два процесса – образование наночастиц селена с узким унимодальным распределением по размерам и адсорбция на них макромолекул. В результате этого происходит самоорганизация полимерных молекул на поверхности наночастиц и формирование сферических наноструктур с высокой мо-

лекулярной массой, значительной плотностью и разнообразной морфологией [3–6].

В настоящей работе с целью установления влияния концентрации компонентов комплекса и молекулярной массы (M_w) полимерной матрицы на морфологические характеристики наноструктур оптическими методами в широком интервале значений M_w были изучены селенсодержащие наноструктуры на основе синтетического поликатиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили наночастицы селена, получаемые восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии полимерного стабилизатора – поли-N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата:



Молекулярная масса исследованного поликатиона (ПК) варьировалась в широком диапазоне: $M_w = (0.03–13) \times 10^6$ (табл. 1).

Реакцию восстановления ионного селена проводили при концентрации селена в водном растворе 0.01% и отношении (по массе) селен : полимер $v = 0.1$ и 0.025 ($v = 0.1$ соответствует условиям

Таблица 1. Морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур при массовом соотношении полимер : селен $v = 0.1$ в зависимости от молекулярной массы поликатиона

| $M_w \times 10^{-6}$ | $M_w^* \times 10^{-7}$ | N | $A_2^* \times 10^5$, см ³ моль/г ² | R_g^* , нм | R_h^* , нм | Φ^* , г/см ³ | $[n]^* \times 10^7$, см ⁴ с ² /г ² | $[\eta]^*$, дл/г | ρ^* |
|----------------------|------------------------|------|--|-----------------|-----------------|---------------------------------|---|----------------------|----------|
| 0.030 | 24 | 8000 | 1 | 65 | 65 | 0.20 | 0 | 0.5 | 1.0 |
| 0.095 | 10 | 1000 | 2 | 65 | 65 | 0.07 | 35 | 2.0 | 1.2 |
| 0.17 | 9 | 530 | 2 | 70 | 70 | 0.05 | 86 | 3.0 | 1.4 |
| 0.25 | 5 | 200 | 2 | 80 | 80 | 0.02 | 140 | 4.0 | 1.8 |
| 4 | 4 | 10 | 2 | 70 | 70 | 0.02 | 185 | 10 | 2.1 |
| 10 | 5 | 5 | 2 | 65 | 65 | 0.04 | 600 | 12 | 2.1 |
| 13 | 7 | 5 | 2 | 80 | 80 | 0.03 | 600 | 12 | 2.1 |

Таблица 2. Морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур с молекулярной массой полимерной матрицы $M_w = 1.70 \times 10^5$ при изменении концентрации компонентов комплекса

| $c_e, \%$ | v | $M_w^* \times 10^{-7}$ | N | $A_2^* \times 10^4$, см ³ моль/г ² | R_g^* , нм | R_h^* , нм | ρ^* | Φ^* , г/см ³ |
|-----------|-------|------------------------|------|--|-----------------|-----------------|----------|---------------------------------|
| 0.1 | 0.1 | 9 | 530 | 0.2 | 70 | 70 | 1.4 | 0.05 |
| 0.1 | 0.025 | 4.5 | 265 | 4.4 | 55 | 52 | 1.4 | 0.05 |
| 0.5 | 0.1 | 22.6 | 1330 | 0.4 | 100 | 95 | 1.3 | 0.04 |

полного насыщения адсорбционной емкости наночастиц селена [3]).

Методом статического рассеяния света в растворах [7] определяли молекулярные массы (для полимеров M_w , для наноструктур M_w^*) и среднеквадратичные радиусы инерции R_g^* наноструктур, а также по величинам второго вириального коэффициента A_2^* – их сродство к растворителю. По соотношению величин M для поликатионов и образуемых ими наноструктур вычислено количество N адсорбированных макромолекул на поверхности нано-Se⁰. Значения M_w , M_w^* , R_g^* , A_2^* и N приведены в табл. 1, 2. Для измерения приведенной интенсивности рассеяния растворов R_θ использовали фотогониодиффузомер "Fica". Длина волны падающего вертикально поляризованного света составляла 546.1 нм. Измерения проводили в интервале углов рассеяния $\theta = 30$ – 150° . Значения инкремента показателя преломления dn/dc получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23.

Экспериментальные данные по светорассеянию для растворов наноструктур обрабатывали по методу Зимма путем двойной экстраполяции ($k = 0$ и $\theta = 0$) графиков зависимости Kc/R_θ от

$\sin^2(\theta/2) + kc$ (K – калибровочная константа, k – численная константа) [7].

Методом динамического светорассеяния [8] определяли средние гидродинамические размеры наноструктур R_h^* . По соотношению экспериментальных величин R_g^* и R_h^* находили значение параметра ρ^* , характеризующего конфигурацию наноструктуры [9–11].

Оптическая часть установки для измерения динамического рассеяния света укомплектована гониометром ALV-SP (Германия) (источник света – гелий-неоновый (He–Ne) лазер Spectra-Physics с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм, мощностью ~ 20 мВ). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals.

На основании экспериментальных значений по M_w^* и R_g^* по формуле

$$\Phi^* = 3 M_w^* / 4\pi N_a R_{сф}^3, \quad (1)$$

где $R_{сф} = 1.29 R_g^*$ [12], определяли величину средней плотности сферической наноструктуры.

Методом двойного лучепреломления (ДЛП) в потоке [13] по характеру градиентной зависимости величины ДЛП (Δn) оценивали молекулярную дисперсность растворов образующихся нано-

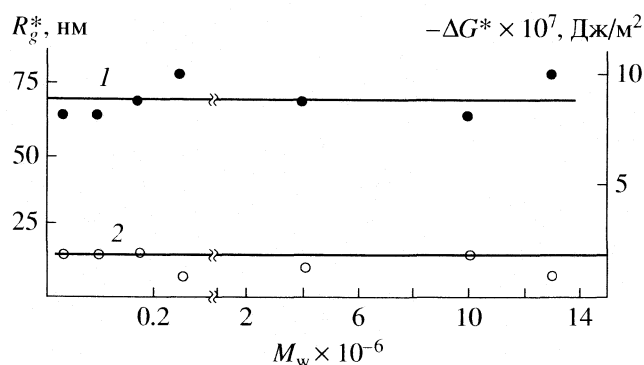


Рис. 1. Зависимости от молекулярной массы полимерной матрицы среднеквадратичного радиуса инерции наноструктуры R_g^* (1) и величины энергии Гиббса ΔG^* взаимодействия (2) макромолекула–наночастица.

структур. При этом Δn определяли в зависимости от градиента скорости вращения ротора g и концентрации c полимера. Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором высотой 4 см и величиной зазора между ротором и статором 0.03 см. Все исследования ДЛП в потоке проводили при термостатировании растворов (21°C). Погрешность определения характеристической величины ДЛП

$$[n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n / g c \eta_0)$$

(где η_0 – вязкость растворителя) не превышала 10%. Измерения проводили при $g < g_k$ (g_k – градиент скорости, при котором наступает турбулентность потока).

Экспериментальная величина $[n]$ в общем случае $dn/dc \neq 0$ (наши системы) складывается из трех эффектов: $[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f$, где $[n]_e$ – собственная анизотропия, $[n]_{fs}$ – эффект микроформы, $[n]_f$ – эффект макроформы [13]. Величина $[n]_f$ связана с асимметрией формы частицы p соотношением

$$[n]_f = ((n_s^2 + 2)/3)^2 (M_w^* (dn/dc)^2 f(p)) / 30\pi R T n_s = \text{const } M_w^* (dn/dc)^2 f(p). \quad (2)$$

Здесь n_s – показатель преломления растворителя, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, $f(p)$ – табулированная функция отношения осей жесткого эллипсоида, аппроксимирующего частицу.

Вискозиметрические измерения выполняли на капиллярном вискозиметре Оствальда со временем истечения воды 120.0 ± 0.2 с при 21°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным статического рассеяния света величина M при переходе от системы ПК–вода к системе ПК–нано-Se⁰–вода в зависимости от M_w возрастает в 5–8000 раз, т.е. на поверхности нано-Se⁰ адсорбировано соответственно $N = 5$ –8000 молекул полимера (табл. 1). О сохранении молекулярно-дисперсного состояния растворов наноструктур во всем изученном диапазоне c и M_w свидетельствует характер зависимостей $\Delta n = f(g)$: при $g < g_k$ они хорошо аппроксимируются прямыми линиями, проходящими через начало координат [13]. Таким образом, для изученных полимерных матриц значения $M_w = (0.03$ – $13) \times 10^6$ попадают в диапазон молекулярных масс $M_{\min} < M_w < M_{\text{кр}}$, соответствующий образованию устойчивых зольей [1].

Второй вириальный коэффициент A_2^* для системы ПК – нано-Se⁰ – вода ($v = 0.1$) при всех значениях M_w очень мал и составляет $(1$ – $2) \times 10^{-5}$ см³моль/г², что характеризует термодинамическое состояние раствора как близкое к идеальному (табл. 1). Эти результаты означают, что комплекс макромолекула–наночастица, полученный в псевдоматричном процессе в условиях полного насыщения адсорбционной емкости наночастиц, находится вблизи границы его термодинамической устойчивости. Важно также подчеркнуть, что при $v = 0.1$ величина A_2^* практически не зависит от молекулярных масс полимера и наноструктуры (табл. 1), а для растворов изолированных макромолекул обычно $A_2 \sim 1/M_w$ [7].

Величины R_g^* и R_h^* для наноструктур во всем исследованном диапазоне M_w практически не зависят от M_w (рис. 1, кривая 1) и составляют 65–80 нм (табл. 1), что согласуется с данными [14] для наночастиц металла, восстановленного в полимерном растворе при достижении некоей “критической длины” макромолекул стабилизирующего полимера. Для всех значений M_w величина среднеквадратичного радиуса инерции R_g^* наноструктуры совпадает с величиной среднего гидродинамического радиуса R_h^* , т.е. $\rho^* = R_g^*/R_h^* = 1$, что свидетельствует о сферической форме образующихся наноструктур [9–11].

На основании соотношения [14]

$$\Delta G^* = kT \ln c^* / \pi D_{\text{сф}}^2, \quad (3)$$

которое применимо в области устойчивых дисперсий (т.е. в области отсутствия зависимости размера наноструктуры от M_w) для сферических наноструктур произвольной морфологии при всех M_w получены значения энергии Гиббса ΔG^* взаимодействия макромолекула–наночастица в расчете на единицу площади поверхности частицы. В

уравнении (3) c^* – равновесная концентрация полимера в мольных долях мономерных звеньев, $D_{\text{сф}} = 2R_{\text{сф}}$ ($R_{\text{сф}} = 1.29R_g^*$). Из рис. 1 (кривая 2) видно, что для полимера заданной структуры (при определенной скорости восстановления ионного селена в растворе полимера) величина ΔG^* практически не зависит от M_w . Таким образом, величина энергии Гиббса определяется, прежде всего, типом и силой нековалентного взаимодействия макромолекула–наночастица, т.е. структурой полимерной матрицы и природой наночастицы.

На рис. 2 представлена зависимость молекулярной массы наноструктуры (M_w^*) от M_w . Видно, что чем короче полимерная цепь, тем более массивная наноструктура формируется в системе ПК–нано–Se⁰–вода. Однако при достижении определенной величины M_w (в данном случае $M_w \sim 2.5 \times 10^5$) зависимость M_w^* от M_w практически выходит на насыщение.

Расчет средней плотности наноструктур Φ^* по формуле (1) показал, что в области относительно коротких полимерных цепей ($M_w \leq 1.7 \times 10^5$) формируются очень плотные наноструктуры, а для $M_w > 1.7 \times 10^5$ плотность наноструктур хотя существенно и превосходит плотность полимерного клубка [13], но меньше, чем для случая коротких цепей (табл. 1 и рис. 3, кривая 1). Это позволяет предположить существование двух различных морфологических типов исследованных наноструктур с локализацией в коронарной области: 1) коротких плотно упакованных ($\Phi^* \geq 0.05$ г/см³) и 2) длинных менее плотно упакованных полимерных цепей ($\Phi^* < 0.05$ г/см³).

Кроме того, обнаружена зависимость характеристической вязкости $[\eta]^*$ растворов наноструктур от M_w (рис. 4). Обращает на себя внимание тот факт, что данные о $[\eta]^*$ находятся в противоречии с результатами исследования величин R_g^* и R_h^* . Это и понятно, поскольку значение $[\eta]^*$ определяется не только гидродинамическими размерами растворенных частиц, но и степенью асимметрии формы p^* частиц.

Величину параметра p^* для исследованных наноструктур можно оценить по значениям характеристической величины ДЛП $[n]^*$ (табл. 1). В приближении $[n]^* \sim [n]_f^*$ (в частности, справедливо для водных растворов поли-N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата [15]) на основании соотношения (2) расчет величин параметра p^* показал, что при $M_w \leq 1.7 \times 10^5$ форма наноструктур близка к сферической $p^* = 1.0$ – 1.4 , а при $M_w > 1.7 \times 10^5$ параметр $p^* = 1.8$ – 2.1 (табл. 1 и рис. 3, кривая 2). Зависимость $p^*(M_w)$

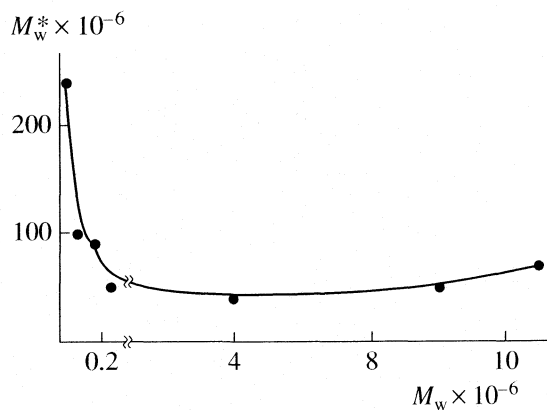


Рис. 2. Зависимость от молекулярной массы полимерной матрицы молекулярной массы наноструктуры M_w^* .

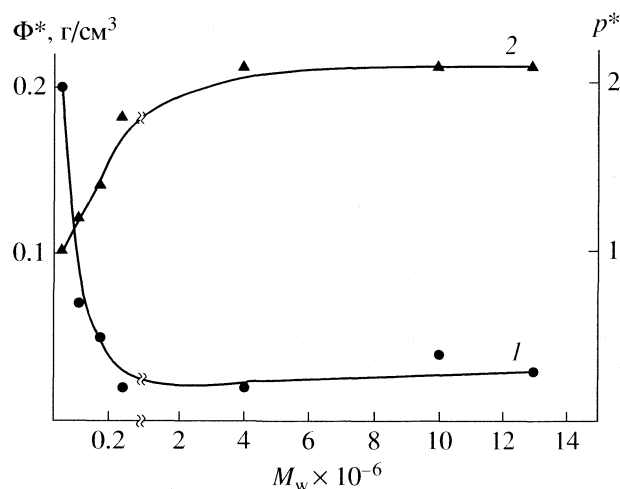


Рис. 3. Зависимости от M_w средней плотности Φ^* (1) и степени асимметрии формы p^* (2) наноструктуры.

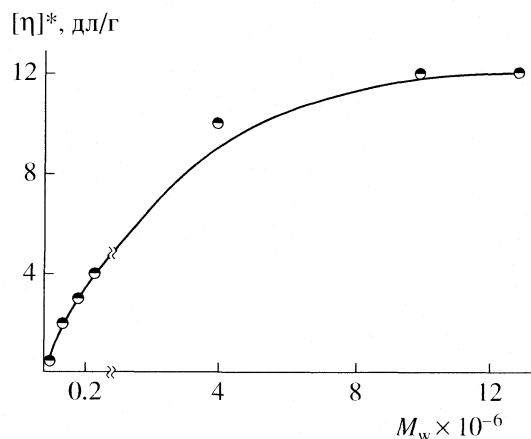


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости растворов нанокомпозитов $[\eta]^*$ от M_w .

(рис. 3) коррелирует с зависимостью $[\eta]^*(M_w)$ (рис. 4).

Однако наблюдается существенное различие в поведении конформационных параметров p^* и ρ^* : по данным светорассеяния форма наноструктур близка к сферической во всем исследованном интервале M_w , а динамооптические эксперименты зафиксировали изменение формы от сферической с $p^* = 1$ до вытянутой с $p^* \approx 2$. Поскольку изменение формы наноструктур, образованных длинными относительно неплотно упакованными полимерными цепями, наблюдается только при использовании градиентных методов (вискозиметрия и особенно ДЛП в потоке), то можно предположить, что такие наноструктуры деформируются в поле градиента потока раствора. В то же время наноструктуры, образованные короткими полимерными цепями ($M_w \leq 1.7 \times 10^5$), проявляют устойчивость к воздействию гидродинамического поля. Такое поведение согласуется со значениями средней плотности Φ^* и с предположением об изменении морфологии наноструктур при вариации M_w .

Для системы ПК–нано-а-Se⁰–вода с $M_w = 1.7 \times 10^5$ было проведено сопоставление структурно-конформационных параметров при $v = 0.1$ и 0.025 (исходная концентрация полимера в реакционной смеси при этом составляла $c_e = 0.1\%$), а также при фиксированном отношении (по массе) селен : полимер $v = 0.1$ для двух исходных концентраций полимера 0.1 и 0.5% (табл. 2). Заметим, что концентрация макромолекул поликатиона c_e во всех исследованных случаях значительно превышает концентрацию наноселена c_{Se} , поэтому продуктом реакции являются изолированные наночастицы селена, стабилизированные макромолекулами [1, 14]. Данные табл. 2 подтверждают этот постулат. Отсюда следует, что при уменьшении v и фиксированном значении c_e термодинамическое состояние раствора изменяется от близкого к идеальному ($A_2^* = 2 \times 10^{-5}$ см³ моль/г² при $v = 0.1$) до термодинамически хорошего ($A_2^* = 4.4 \times 10^{-4}$ см³ моль/г² при $v = 0.025$). Вероятно, наночастицы селена в отношении полимера работают как осадитель – при увеличении концентрации селена в водном растворе полимера термодинамическое состояние системы ухудшается, приближаясь в условиях полного насыщения адсорбционной емкости наночастиц ($v = 0.1$) к идеальному состоянию.

Аналогичная картина наблюдалась для растворов селенсодержащих наноструктур на основе жесткоцепных молекул производных целлюлозы [6]. В то же время при варьировании c_e и фиксированном значении v существенного изменения второго вириального коэффициента не наблюдается (табл. 2): в обоих случаях состояние раствора близко к идеальному. Таким образом, в системе

ПК–нано-а-Se⁰–вода при $c_e \gg c_{Se}$ образуются агрегативно устойчивые адсорбаты макромолекул на наночастицах селена с $A_2^* \geq 0$.

По данным статического рассеяния света величина M_w образующихся наноструктур и соответственно количество N макромолекул, адсорбированных на поверхности нано-а-Se⁰, так же как и в работе [6], существенно возрастают при увеличении концентрации полимера и содержания селена в растворе. При этом статистические и гидродинамические размеры (R_g^* и R_h^* соответственно) изменяются симбатно M_w , а величина параметра ρ^* ($\rho^* \sim 1$) свидетельствует о сферической форме образующихся наноструктур [9–11]. Последнее согласуется с данными ДЛП в потоке: величины параметра формы составляют $p^* = 1.4$ ($c_e = 0.1\%$, $v = 0.1$ и 0.025) и $p^* = 1.3$ ($c_e = 0.5\%$, $v = 0.1$), что характерно для частиц с формой, приближающейся к сферической. Это коррелирует с данными [6].

Расчет средней плотности Φ^* (табл. 2) по формуле (1) показал, что во всех изученных системах формируются наноструктуры, плотность которых существенно превосходит соответствующую характеристику для полимерного клубка [13]. При этом величина Φ^* практически не зависит от c_e и v . Последнее отличается от ситуации для комплекса оксиэтилцеллюлоза–нано-а-Se⁰ [6], для которого средняя плотность существенно возрастала с увеличением содержания селена в растворе. Это, по видимому, связано с изменением механизма адсорбции макромолекул при переходе от системы оксиэтилцеллюлоза–нано-а-Se⁰–вода к системе ПК–нано-а-Se⁰–вода: если в первом случае реализуется гидрофобная природа адсорбции органических молекул на наночастицах селена, то во втором – основным фактором связывания являются электростатические взаимодействия, характерные для ионогенных полимеров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32842).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литманович А.А., Панисов И.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1997. Т. 39. Б. № 2. С. 313.
2. Zhang J.S., Gao X.Y., Zhang L.D., Bao Y.P. // Biofactors. 2001. V. 15. № 1. P. 27.
3. Копейкин В.В., Валуйева С.В., Куннер А.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2003. Т. 45. А. № 4. С. 615.
4. Копейкин В.В., Валуйева С.В., Куннер А.И. и др. // Там же. 2003. Т. 45. А. № 6. С. 963.
5. Копейкин В.В., Валуйева С.В., Куннер А.И. и др. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 5. С. 814.

6. *Валуева С.В., Киннер А.И., Конейкин В.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48. А. № 8. С. 1403.
7. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
8. *Brown W.* Dynamic Light Scattering: the Method and Some Application. Oxford: Clarendon Press, 1993.
9. *Meewes M., Ricka J., De Silva M. et al.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.
10. *Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H.* // Ibid. 1991. V. 24. № 20. P. 5614.
11. *Burchard B.W.* Laser Light Scattering in Biochemistry / Ed. by S.E. Harding, D.B. Satelle, V.A. Bloomfield. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1992.
12. *Pogodina N.V., Tsvetkov N.V.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4897.
13. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
14. *Литманович О.Е., Панисов И.М.* // Высокомолекуляр. соединения. 1999. Т. 41. А. № 11. С. 1824.
15. *Валуева С.В.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: ИВС РАН, 1997.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.182.4/183

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ И ГАЗОФАЗНЫМ МЕТОДАМИ

© 2008 г. Т. А. Федущак*, А. Е. Ермаков**, М. А. Уймин**, С. И. Галанов*,
Л. М. Величина*, В. С. Седой***, А. В. Восмериков*, Т. В. Петренко*

Российская академия наук

**Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск,*

E-mail: zhmf@ipc.tsc.ru

***Уральское отделение, Институт физики металлов, Екатеринбург*

**** Сибирское отделение, Институт сильноточной электроники, Томск*

Поступила в редакцию 07.12.2006 г.

С использованием методов термопрограммированной десорбции аммиака, ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа, неорганических тест-реагентов исследованы свойства поверхности нанопорошков меди, полученных в различных условиях электрического взрыва проводника и газофазного синтеза. Показано, что электрический взрыв в среде азота способствует формированию нанопорошков меди с кислотными, а в аргоне – с восстановительными свойствами поверхности, причем водные растворы аммиака и иода позволяют их обнаружить в течение нескольких минут.

Существует огромный интерес химиков к исследованию свойств нанопорошков металлов, синтезированных в неравновесных условиях. В особенности это относится к области катализа, когда нанопорошки используют в качестве активных компонентов или промоторов каталитических систем [1–5]. В современной синтетической органической химии преимущества энергонасыщенных и метастабильных наносистем используются далеко не полностью. Основные причины связаны с ограниченностью или отсутствием сведений о взаимной связи между условиями синтеза и свойствами образующихся нанодисперсий, их реакционной способностью, каталитической активностью и процессами релаксации, а также химической деградации. Следствием является низкая информативность входных анализов и неудовлетворительная воспроизводимость результатов при использовании нанопорошков в нормальных условиях (комнатная температура, давление 1 Торр).

Для тестирования гетерогенной поверхности катализаторов чаще всего используют метод ИК-спектроскопии с привлечением молекул-зондов, специфически взаимодействующих с поверхностными центрами определенной природы [6]. Сохраняет свою значимость индикаторный метод определения кислотных свойств каталитических систем С. Уоллинга [7]. Широко используется модельная реакция окисления изопропилбензола при определении иницирующей способности гетерогенного контакта [8]. По изменению окраски

реакционной смеси контролируют гомогенное окисление углеводородных систем в присутствии неорганических солей металлов переменной валентности [9]. Сведения о химических свойствах поверхности собственно нанодисперсных порошков крайне ограничены. Между тем, для эффективного использования наноразмерных объектов в качестве реагентов, сорбентов, катализаторов давно востребованы сведения об активных центрах на их поверхности и взаимной связи этих центров с предысторией нанопорошков.

Цель настоящей работы – исследование газофазных (ГФ) и электровзрывных (ЭВ) нанопорошков (НП) меди с привлечением неорганических тест-реагентов, а также определение корреляций “условия синтеза нанодисперсной меди – свойства ее поверхности”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки на основе меди получали методами электрического взрыва проводника [10] и газофазного синтеза [11]. Активность нанопорошков относительно кислорода воздуха (по температуре начала окисления нанопорошков) исследовали методом неизотермического окисления на воздухе в условиях программируемого нагрева (дериватограф Q-1500 D). Размер частиц порошков оценивали из площади удельной поверхности, измеренной методом низкотемпературной адсорбции аргона в соответствии с ГОСТ 23401-90 на приборе Сорбтометр. Исследование

структуры нанопорошков на основе меди выполняли с помощью рентгеновского дифрактометра DRON-6 в излучении CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). ИК-спектры нанопорошков записывали на ИК-фурье-спектрометре Nexus Nicolet N5700 в таблетках с KBr. Диагностику поверхностных центров в нанопорошках выполняли с использованием неорганических тест-реагентов – NH_3 , NH_4OH , KI , I_2 . В методе термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака известную методику определения кислотности цеолитсодержащих катализаторов [12] адаптировали для нанопорошковых объектов (навеска 300 мг) путем изменения температурных условий тренировки образцов (отсутствие внешнего подвода тепла).

Концентрацию кислотных центров (ККЦ) определяли по площади под интегральной кривой (мкмоль/г образца в интервале температур 20–500°C в условиях линейного нагрева со скоростью 10 К/мин). За изменением окраски водных растворов (4 мл) тест-реагентов – обесцвечиванием I_2 (0.01 М) в присутствии нанопорошков меди (3–5 мг); появлением ярко-синей окраски в присутствии NH_4OH (22%-ный раствор), а также бурой окраски иода в подкисленном растворе KI – наблюдали визуально и на спектрофотометре Uvikon ($\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ нм}$ и 490 нм соответственно).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция газообразного аммиака на гетерогенной поверхности происходит за счет взаимодействия его молекул с льюисовскими и бренстедовскими кислотными центрами образца [12], которые различаются соответствующим положением низко- и высокотемпературных максимумов десорбционных пиков (рис. 1). В данной работе сравнивали только интегральные эффекты.

Из типичных ТПД-спектров, приведенных на рис. 1, и данных таблицы следует, что исходные нанопорошки (на примере электровзрывной $\text{VCuN}_2\text{140}$ и газофазной меди Cu2220503) могут обладать высоким газосодержанием (площадь под кривыми 1 рис. 1), а также существенной концентрацией кислотных центров (ККЦ, различие площадей под кривыми 2–1 рис. 1). В таблице не приведены промежуточные значения газонасыщенности. В процессе хранения нанопорошков величина ККЦ может изменяться или оставаться постоянной. Например, после 3.5 месяцев хранения ККЦ для нанопорошка Cu2220503 понижается в 10 раз, напротив, кислотность образца газофазной Cu1080203 возрастает в 2 раза после 12 дней ее хранения в среде аргона. Вместе с тем, в ЭВ-порошках Cu17 , Cu18 и Cu20 , полученных в среде аргона, кислотные центры отсутствуют, о чем свидетельствует неизменное количество десорбирующихся продуктов после контакта НП с газообразным аммиаком.

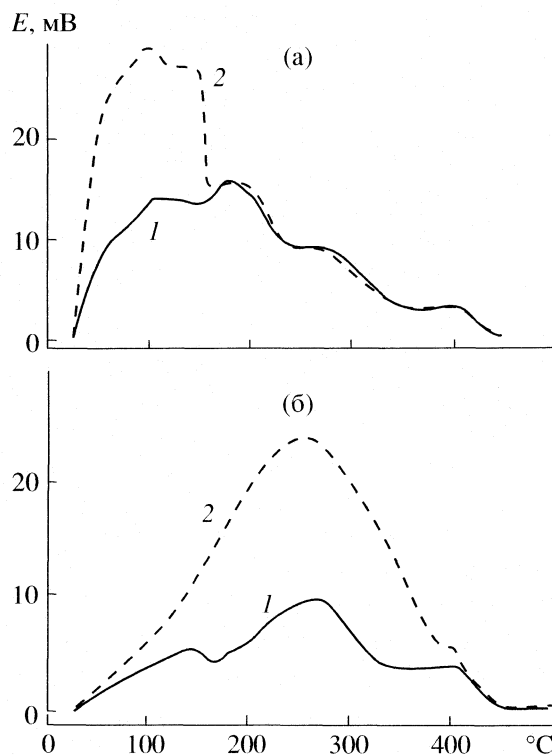


Рис. 1. Спектры термодесорбции для газофазного нанопорошка Cu 2220503 (а) и электровзрывного $\text{VCuN}_2\text{140}$ (б): 1 – десорбция газов с исходного нанопорошка, 2 – суммарная десорбция газов и аммиака с исходного нанопорошка (навеска 0.3 г).

Сопоставление характеристик электровзрывных нанопорошков Cu(Ar)140 , Cu(Ar)40 , $\text{Cu(N}_2\text{)140}$, $\text{Cu(N}_2\text{)415}$, синтезированных из идентичных проводников в среде аргона и азота, но при различном остаточном давлении в камере электрического взрыва, позволяет обнаружить следующие тенденции. Сродство нанодисперсной меди относительно газообразного аммиака не коррелирует с характеристиками входных анализов (например, с величиной температуры начала окисления нанопорошка, данными ИК-спектров), как это было ранее показано в работе [13] для нанопорошков меди в синтезе медьфталоцианина. В то же время, электрический взрыв медного проводника в среде аргона (при остаточном давлении в камере 140 и 40 Торр) обуславливает низкую последующую адсорбцию аммиака (ККЦ = 30–50 мкмоль/г; таблица) нанодисперсной медью Cu(Ar)140 и Cu(Ar)40 . Напротив, для нанопорошков $\text{Cu(N}_2\text{)140}$ и $\text{Cu(N}_2\text{)415}$, когда медный проводник взорван в среде азота (при остаточном давлении 140 и 415 Торр), получены высокие значения ККЦ: 487 и 430 мкмоль/г соответственно.

В ИК-спектрах электровзрывных нанопорошков данной серии не обнаружены полосы гидроксильных групп, которые обычно связывают с бренстедовскими центрами. Например, в ИК-

Свойства электровзрывных (6–13) и газозавязанных (1–5) нанопорошков (НП) на основе меди

| № | НП | v , л/ч | Среда получения НП | $p_{\text{ост}}$, Торр | D_S , нм | $T_{\text{ок}}$ | Оксиды на поверхности | ККЦ мкмоль/г | Реакция с NH_4OH | Обесцвечивание ($\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$) |
|----|------------------|-----------|--------------------|-------------------------|------------|-----------------|--|--------------|----------------------------------|--|
| 1 | Cu 2220503 | | Ar | – | 25 | 100 | Cu_2O | 112.0 | + | медленное |
| 2 | Cu 2090304, Ar | 90 | Ar | 150 | 40 | 110 | Cu_2O | 42.3 | – | активное |
| 3 | Cu 1080203, Ar | 150 | Ar | 90 | 35 | 140 | Cu_2O (CuO) | 273.7 | + | медленное |
| 4 | Cu 1030203, Ar | 15 | O_2 | | | | | | | |
| | | 70 | Ar, O_2 | 70 | 18 | 140 | Cu_2O ; CuO | 744.9 | + | – |
| 5 | Cu 1110203, Ar | 150 | Ar | 70 | 32 | 120 | Cu_2O | 57.3 | – | – |
| 6 | Cu КМЗ | | воздух | 760 | 90 | 165 | Cu_2O , CuO | 77.0 | – | – |
| 7 | BCu 17 | | Ar + N_2 | 560 | 75 | 150 | (Cu_2O) CuO | – | – | активное |
| 8 | Cu, N_2 | 415 | N_2 | 415 | 87 | – | Cu_2O | 430.7 | + | – |
| 9 | Cu, N_2 | 140 | N_2 | 140 | 100 | 140 | Cu_2O | 487.6 | + | медленное |
| 10 | Cu, Ar | 40 | Ar | 40 | 125 | – | Cu_2O , CuO | – | – | – |
| 11 | Cu, Ar | 140 | Ar | 140 | 107 | 134 | Cu_2O | – | – | медленное |
| 12 | Cu 18 | | Ar | 960 | 110 | 170 | CuO | – | – | активное |
| 13 | Cu 20 | | Ar | 960 | 95 | 186 | CuO | – | – | активное |

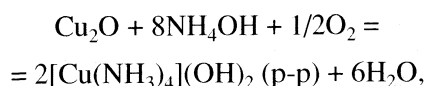
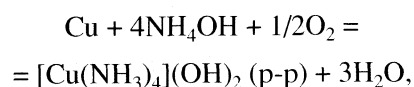
Обозначения: D_S – величина среднеповерхностного диаметра, рассчитанная по эмпирической формуле: D_S , мкм = $6/\rho S$, где ρ – рентгеновская плотность, для Cu $\rho = 8.9 \text{ г/см}^3$; $p_{\text{ост}}$ – остаточное давление в камере; $T_{\text{ок}}$ – температура начала окисления НП по ДТА; знак “+” соответствует появлению поглощения на $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ нм}$ в течение 1 мин; v – скорость газового потока в камере; медленное обесцвечивание (исчезновение поглощения на $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ нм}$) соответствует времени более 1 мин, активное – происходит в течение нескольких секунд; содержание оксида, указанного в скобках, не превышает 3% (по данным РФА); ККЦ < 60 мкмоль/г соответствует незначительной кислотности поверхности.

спектрах образцов BCuN_2140 и $\text{Cu}(\text{Ar})140$ присутствует только узкий синглет при 640 см^{-1} , относящийся к колебаниям Cu-O в оксиде Cu_2O [6], в то время как на поверхности нанопорошка $\text{Cu}(\text{Ar})40$ обнаружена смесь Cu_2O и CuO . В то же время для газозавязанных нанопорошков $\text{Cu}1030203$ и $\text{Cu}1080203$, обладающих выраженными кислотными свойствами поверхности (ККЦ = 274 и 744 мкмоль/г), характерно высокое содержание оксидов Cu_2O : 36 и 56% соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что за адсорбцию аммиака на поверхности нанодисперсной меди могут быть ответственны преимущественно льюисовские центры.

В отличие от ЭВ-нанопорошков поверхность ГФ-меди приобретает кислотные свойства и при их синтезе в среде Ar. Например, при скорости подачи Ar, равной 150 л/ч, O_2 – 70 л/ч и давлении в камере 70 Торр образующаяся нанодисперсия $\text{Cu}1030203$ (таблица) характеризуется высокой концентрацией кислотных центров (свыше 700 мкмоль/г). Вместе с тем для нанопорошка $\text{Cu}2090304$, полученного при давлении 150 Торр, скорости Ar 90 л/ч, но в отсутствие кислорода, центры кислотного характера присутствуют лишь в незначительном количестве. Эти результаты подтверждают прин-

ципальное различие между свойствами электровзрывных и газозавязанных нанопорошков меди [13].

Выполнение методики по ТПД NH_3 требует нескольких часов. Как дополнение, выгодно отличающееся экспрессностью, нами была предложена качественная реакция с водным аммиаком (в качестве тест-реагента), позволяющая определить (визуально и спектрально) кислотные свойства поверхности в течение всего нескольких минут в соответствии с уравнениями:



Было установлено, что если в течение первой минуты после контакта НП меди с NH_4OH появляется ярко-синяя окраска ($\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ нм}$) гидроксоаммиакатных комплексов меди, то в условиях ТПД-анализа данного образца на его поверхности будет сорбироваться и NH_3 . Например, для образцов газозавязанной ($\text{Cu}1080203$; $\text{Cu}1030203$) и электровзрывной меди $\text{Cu}(\text{N}_2)140$ комплексы с NH_4OH образу-

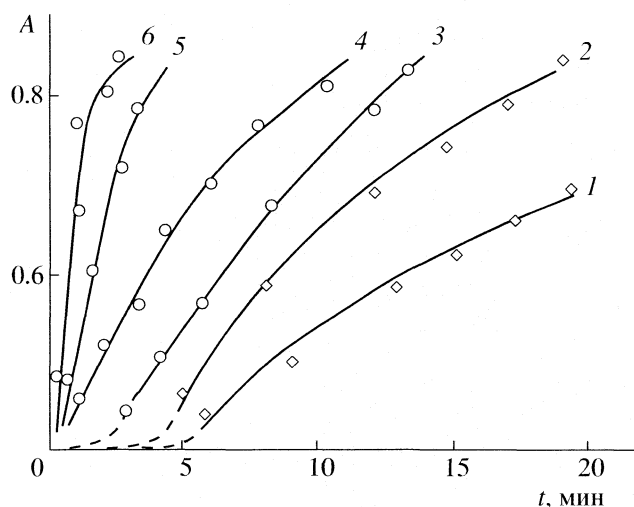


Рис. 2. Изменение оптической плотности растворов на $\lambda_{\max} = 640$ нм для ЭВ Cu18 (1), Cu20 (2) и ГФ Cu11203 (3); ГФ Cu1080203 (4), ГФ Cu1030203 (5), ЭВ CuN₂140 (6) в NH₄OH.

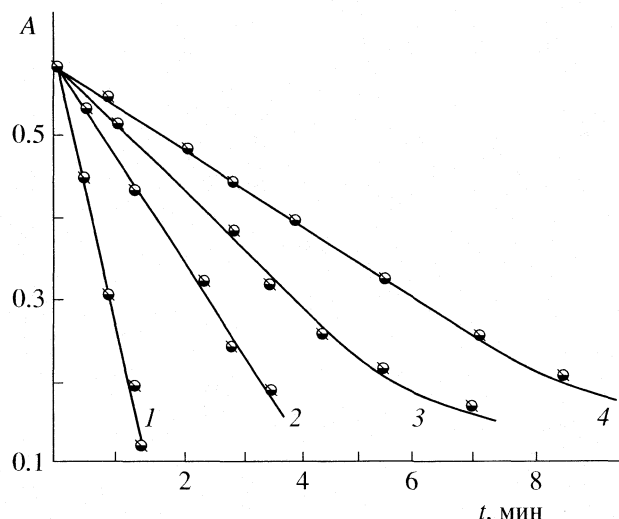
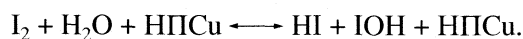


Рис. 3. Обесцвечивание раствора иода ($\lambda = 490$ нм) в присутствии нанопорошков: 1 – Cu1080203 (1 мг/мл в 0.01 н. I₂), 2 – ГФCu 2220503, 3 – ЭВ CuAr140, 4 – ЭВ CuN₂140.

ются практически мгновенно, а значения ККЦ, определенные методом ТПД (NH₃), составляют 112, 744 и 487.6 мкмоль/г соответственно (рис. 2, кривые 4–6; таблица). Вместе с тем ярко-синее окрашивание в растворе NH₄OH для образцов Cu18, Cu20 и Cu11203 появляется только через несколько минут (кривые 1–3 на рис. 2), а значения ККЦ для них не превышают 57 мкмоль/г или полностью отсутствуют (таблица). Обнаруженную взаимосвязь можно использовать как надежный реперный признак, позволяющий в течение одной минуты выбрать из ряда нанопорошков меди образцы с кислотными свойствами.

Другой тип предложенных нами качественных реакций, позволяющий обнаружить в нанопорошках меди центры окислительно-восстановительного характера, связан с обесцвечиванием водных растворов иода ($\lambda_{\max} = 490$ нм) и, напротив, с появлением рыжей окраски в растворе иодистого калия, что обусловлено низким значением окислительно-восстановительного потенциала пары I/I₂ ($E_0 = 0.535$ В) [14]. Практически все исследованные серии нанопорошков Cu проявляют различную активность относительно 0.01 М раствора иода (рис. 3, таблица). В присутствии некоторых ЭВ-нанопорошков, на поверхности которых кислотные центры отсутствуют, обесцвечивание иодного реактива происходит почти мгновенно. Например, ГФ-медь Cu2090304, ЭВ-нанопорошки ВCu17, Cu18 и Cu20 сохраняют способность к полному обесцвечиванию реактива (I₂ + H₂O) даже после прибавления к 10 мг навески 50 мл 0.01 М раствора I₂, причем образования иодида меди не происходит, а добавление нитрата серебра сопровождается выпадением осадка AgI. ИК-спектр выделенного нанопорошка мало отличается от

исходного. Такого рода нанореагенты мы условно назвали “пожирателями иода”. Можно предположить, что обесцвечивание иода происходит по механизму диспропорционирования и соответствует схеме:



Реакция с иодистым калием оказалась менее универсальной для обнаружения окислительных центров на поверхности нанореагентов, так как лишь на отдельных образцах наблюдалось вытеснение иода.

Таким образом, впервые показано, что электрический взрыв проводников в среде азота способствует преимущественному формированию кислотных, а в среде аргона – восстановительных свойств поверхности нанопорошков меди, при этом водные растворы иода и аммиака являются эффективными реагентами для их экспрессного обнаружения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2000. Т. 70. № 4. С. 307.
2. Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Там же. 2000. Т. 69. № 5. С. 476.
3. Стрижак П.Е., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З. // Катализ в промышленности. 2005. № 5. С. 10.
4. Бальжинимавев Б.С., Зайковский В.И., Пинаева Л.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. С. 775.

5. Величина Л.М., Восмерилов А.В., Коробицына Л.Л., Ермаков А.Е. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. № 11. С. 11.
6. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 243 с.
7. Walling C. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 1164.
8. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола. Модельная реакция. М.: Наука, 1984. 376 с.
9. Рао Ч., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990. 520 с.
10. Седой В.С., Валевиц В.В. // Письма в журн. техн. физики. 1999. Т. 25. Вып. 14. С. 81.
11. Газофазный метод получения порошков. М.: Наука, 1978. 224 с.
12. Восмерилов А.В., Ерофеев В.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 787.
13. Федущак Т.А., Ермаков А.Е., Седой В.С. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. № 4. С. 120.
14. Блюменталь Ж. Аноганикум. М.: Мир, 1984. Т. 2. 632 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 661.183.6+541.124;541.128.12

РОЛЬ Ga–Pt-НАНОЧАСТИЦ В АРОМАТИЗАЦИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ НА ЦЕОЛИТАХ ZSM-5

© 2008 г. М. Н. Михайлов, А. А. Дергачев, И. В. Мишин, Л. М. Кустов, А. Л. Лапидус

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: mik@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 27.12.2006 г.

Изучены активность и селективность цеолитов Pt–Ga/ZSM-5 в ароматизации этана. Рентгенографическим методом определены температурные интервалы стабильности оксидов галлия на поверхности цеолитов. Установлено образование кластеров GaPt при высокотемпературной обработке смеси платиносодержащих цеолитов с оксидами галлия. Методом функционала плотности проведено квантово-химическое исследование состояния кластеров галлия в цеолитах. Установлено, что взаимодействие галлия с H-формой цеолитов ZSM-5 приводит к образованию катионных центров, содержащих восстановленные однозарядные катионы галлия. Введение платины способствует стабилизации сплавных частиц Ga–Pt, локализованных в каналах цеолитов и способствующих повышению активности в ароматизации низших алканов.

Галлийсодержащие цеолиты ZSM-5, модифицированные платиной, проявляют высокую активность и селективность в ароматизации низших алканов [1, 2]. Однако, несмотря на большое число работ, посвященных природе активных центров бифункциональных катализаторов ароматизации, роль платины как модифицирующей добавки остается неясной. Одни исследователи считают, что галлиевые и платиновые частицы разобщены в пространстве и атомы платины лишь ускоряют процессы дегидрирования, протекающие на центрах, содержащих ионы галлия [3]. По мнению других авторов, галлий и платина могут образовывать смешанные частицы [4, 5].

Данная работа посвящена выяснению роли отдельных компонентов Ga–Pt-цеолитных катализаторов в ароматизации низших углеводородов. Данные по активности и селективности каталитических систем дополнены результатами рентгенографического анализа и квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Носителями для катализаторов служили цеолиты типа ZSM-5 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$. Галлий и платину вводили методом пропитки цеолитной матрицы растворами нитрата галлия и хлорплатината аммония соответственно. Перед каталитическими опытами металлосодержащие пентасилы обрабатывали последовательно воздухом и водородом при 550°C в течение 1,5 ч.

Определение каталитической активности. Каталитические эксперименты проводили в про-

точной установке при атмосферном давлении при $475\text{--}650^\circ\text{C}$. Объемную скорость подачи этана ($v_{\text{C}_2\text{H}_6}$) варьировали в пределах $110\text{--}4800\text{ ч}^{-1}$. Продукты анализировали методом ГЖХ на колонках, наполненных порпаком Q ($l = 2.3\text{ м}$, $d = 4\text{ мм}$) и 5% SE-30 на инертоне ($l = 1.5\text{ м}$, $d = 3\text{ мм}$).

Для оценки общей активности катализаторов в превращении этана определяли конверсию парафина ($K_{\text{C}_2\text{H}_6}$) и по наклону прямых на графиках, построенных в координатах $-\ln(1 - K_{\text{C}_2\text{H}_6}) = f(\tau)$, рассчитывали константы скорости суммарного превращения этана (k) на основании опубликованной ранее методики [6]. Ароматизирующую способность катализаторов оценивали по выходу ароматических углеводородов ($B_{\text{АрУ}}$) в расчете на пропущенный этан и по начальной скорости накопления ароматических углеводородов ($W_{\text{АрУ}}$). Селективность образования продуктов превращения этана определяли по формуле $S = (B_{\text{АрУ}}/K_{\text{C}_2\text{H}_6}) \times 100\%$.

Рентгенографический анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-2 при CuK_α -излучении и скорости вращения гониометра 1 град/мин .

Квантово-химические расчеты. Для моделирования активных центров в Pt–Ga/ZSM-5-катализаторах использовали кластерное приближение. Расчет электронного строения кластеров проводился методом функционала плотности (DFT) с использованием обменного функционала B3 [7] и корреляционных функционалов LYP [8] и VWN5 [9] (R-B3LYP). С целью уменьшения времени расчетов использовали псевдопотенциал SBK [10] и соответствующий ему базисный набор, дополненный поляризационными функциями на всех ато-

Таблица 1. Ароматизация этана на пентасилах при 600°C и $v_{C_2H_6} = 450 \text{ ч}^{-1}$

| Катализатор | $K_{C_2H_6}, \%$ | $B_{ArY}, \%$ | $S_{ArY}, \%$ | $S_{CH_4}, \%$ | $S_{C_2H_4}, \%$ |
|----------------------|------------------|---------------|---------------|----------------|------------------|
| HZSM-5 | 8.4 | 2.3 | 27 | 37 | 27 |
| 0.3% Pt/HZSM-5 | 28 | 14 | 52 | 19.5 | 19 |
| 2% Ga/HZSM-5 | 29 | 17 | 58 | 24 | 8 |
| 2% Ga 0.3% Pt/HZSM-5 | 48 | 30 | 63 | 20 | 8 |

мах. Все энергетические параметры приведены с учетом поправки на нулевые колебания. Все расчеты выполнены с использованием пакета квантовохимических программ GAMESS US [11]. Анализ натуральных заселенностей выполнен с использованием программного комплекса NBO [12], а спектры плотностей состояний получены с помощью программы AOMix [13, 14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активность и селективность Ga- и Pt-Ga/ZSM-5 в ароматизации этана. В табл. 1 приведены данные по ароматизации этана на исходной водородной форме и металлсодержащих ZSM-5. H-форма ZSM-5 при 600°C проявляет невысокую активность в превращении этана в ароматические углеводороды (ArY). В продуктах, полученных на водородной форме, содержится много метана и этилена. Промотирование пентасила H-ZSM-5 платиной приводит к существенному увеличению конверсии этана и возрастанию селективности образования ArY. Соответственно, снижается доля метана и этилена в продуктах превращения этана. С еще большей селективностью протекает ароматизация на цеолите ZSM-5, модифицированном галлием. Повышение выхода ArY происходит, главным образом, за счет снижения содержания в продуктах этилена, хотя метанообразование на галлиевом цеолите выше, чем на образце 0.3% Pt/HZSM-5. Введение галлия в Pt-содержащий ZSM-5 значительно увеличивает активность цеолита, улучшает селективность в отношении образования ArY и снижает вклад не-

желательных реакций образования метана и этилена.

Сопоставление констант скоростей суммарного превращения k и начальной скорости накопления ароматических углеводородов W_{ArY} (табл. 2) позволяет сделать выводы о том, что при совместном введении Ga и Pt в пентасилы происходит формирование новых центров, более активных и селективных, чем центры в монометаллических системах.

Состояние платины и галлия в Ga-, Pt- и Pt-Ga/ZSM-5 по данным рентгенографического анализа. Для того чтобы получить представление о возможной структуре активных центров катализаторов ароматизации, необходимо выяснить, как изменяется фазовый состав галлия и платины в образцах, прошедших высокотемпературную активацию.

На рентгенограммах галлийсодержащих катализаторов, полученных механическим смешением или пропиткой, имеются три интенсивных отражения при 32, 35 и 39 град (2θ), которые указывают на присутствие фазы оксида галлия. Калибровка искусственных механических смесей показала, что в области концентраций 1–8 мас. % Ga_2O_3 наблюдается пропорциональная зависимость между содержанием оксида галлия и интенсивностью отражения от плоскости (001) при 35 град (2θ). Это позволяет использовать интенсивность этого отражения для оценки содержания кристаллической фазы оксида галлия ($Ga_2O_{3кр}$). В исходном непрогретом образце 4% Ga/HZSM-5 оксид галлия присутствует в виде крупных кристаллов размером $>600 \text{ \AA}$. Обработка свежеприготовленной смеси пентасила и Ga_2O_3 водородом при $t < 500^\circ\text{C}$ не влияет на интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограммах. При более высокой температуре обработки концентрация кристаллической фазы резко снижается и после обработки при 650°C она не превышает 0.5 мас. % Ga_2O_3 (рис. 1). Размер кристаллитов при этом не уменьшается, поскольку эффекта уширения дифракционных максимумов не наблюдается. Аналогичный характер температурной зависимости интенсивности отражения при 35 град (2θ) отмечен на

Таблица 2. Величины k и W_{ArY} на Ga-, Pt- и Ga-Pt-пентасилах HZSM-5 (30) при 600°C

| Катализатор | $k \times 10^2, \text{ с}^{-1}$ | $W_{ArY} \times 10^4, \text{ моль/(с г)}$ |
|----------------------|---------------------------------|---|
| 0.3% Pt/HZSM-5 | 5.5 | 1.3 |
| 2% Ga/HZSM-5 | 6.0 | 1.5 |
| 2% Ga-0.3% Pt/HZSM-5 | 13.4 | 4.4 |

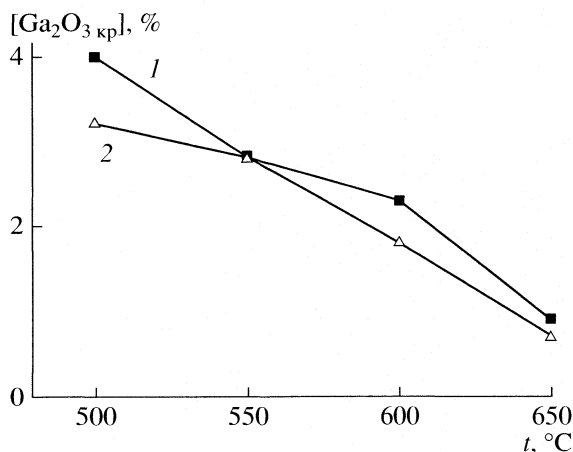


Рис. 1. Влияние температуры обработки водородом на содержание кристаллической фазы Ga₂O₃ в цеолитных катализаторах GaZSM-5 (1) и Pt/GaZSM-5 (2).

рентгенограммах галлийсодержащих катализаторов, полученных методом пропитки.

Разрушение фазы Ga₂O_{3кр} при высокотемпературной обработке Ga-содержащих цеолитов иллюстрирует процесс перехода крупных кристаллов оксида галлия в мелкодиспергированное рентгеноаморфное состояние. Считается [15, 16], что кристаллическая фаза оксида галлия в условиях высокотемпературной обработки разрушается, атомы галлия мигрируют в глубь каналов цеолита и стабилизируются в виде катионов Ga⁺.

Введение 1% платины в галлийсодержащий (4%Ga) пентасил с отношением Si/Al = 15 и последующая обработка вначале на воздухе, а затем в водороде при 500°C не приводит к образованию индивидуальной фазы металлической платины в

образцах. Об этом свидетельствует отсутствие рефлекса на рентгенограммах этих образцов при $2\theta = 39.7$ град, который однозначно указывает на наличие кристаллической фазы платины [17]. Однако на этих рентгенограммах в области $2\theta = 40.2$ появляется рефлекс, который можно отнести к фазе Ga_{5.4}Pt_{10.6} [18] или Ga₃Pt₅ [19]. Такой состав отличается от отношения галлия и платины в исследованных цеолитах, и он, очевидно, отражает область составов, устойчивых в выбранных экспериментальных условиях. С увеличением температуры восстановления рефлекс при 40.2 град уменьшается и после восстановления при 600–650°C исчезает и вместо него появляется широкий рефлекс при 41.1–41.4 град. В литературе отсутствуют данные, которые позволили бы однозначно идентифицировать эти отражения. Можно предположить, что отражения при $2\theta = 41.1$ и 41.4 град, по аналогии с данными по палладиевым сплавам, можно отнести к фазе Ga₅Pt. Как показано на рис. 1, при увеличении температуры восстановления >500°C кристаллическая фаза оксида галлия практически полностью исчезает. Можно предположить, что в этих условиях усиливается процесс перехода галлия в мелкодиспергированное состояние и образуются кластеры с повышенным отношением Ga/Pt.

Кластерная модель. В основу кластера, моделирующего фрагмент каркаса цеолита, было положено шестичленное кольцо, включающее четыре атома Si и два атома Al, расположенное в прямом канале цеолита (α -позиция). Оборванные связи (Si–O и Al–O) кластера были насыщены атомами водорода, помещенными на расстояния 1.6 и 1.5 Å вдоль связей Al–O и Si–O соответственно. Все терминальные атомы H были зафиксированы в

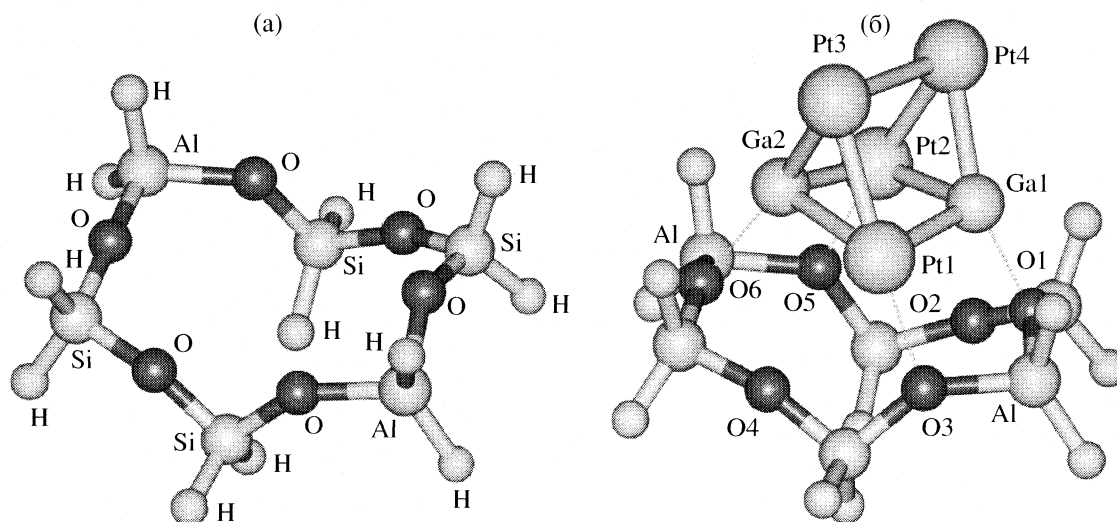


Рис. 2. Кластеры, моделирующие фрагмент каркаса цеолита ZSM-5 (а) и активный центр катализатора Pt/GaZSM-5 (б).

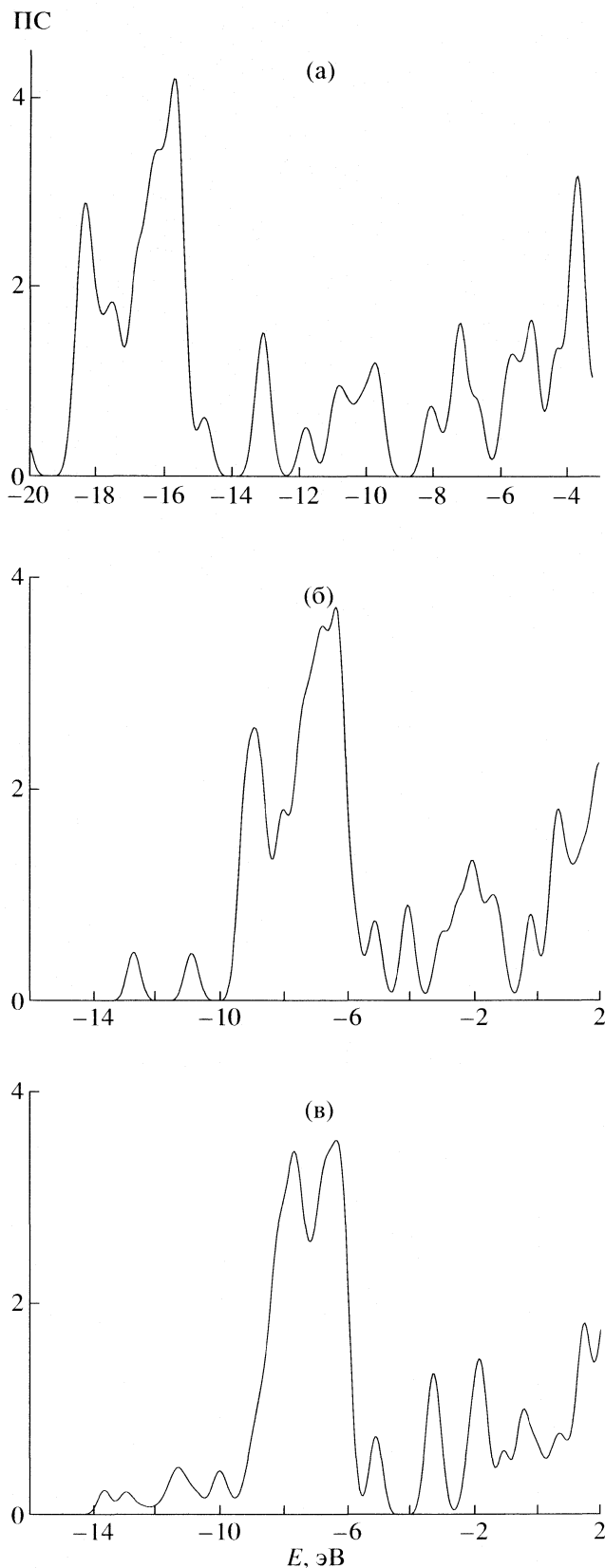


Рис. 3. Вклад Pt_4 в спектры плотностей состояний для кластеров $Ga_2Pt_4^{2+}$ (а), Ga_2Pt_4 (б) и I (в).

процессе оптимизации геометрии. Полученный кластер, имеющий стехиометрию $Al_2Si_4O_6H_{12}$, приведен на рис. 2а. Следуя полученным рентгенографическим данным, в качестве компенсирующего заряд каркаса решетки была выбрана частица состава Ga_2Pt_4 . Эта частица была помещена в центр кольца таким образом, что атомы Ga располагались в катионных позициях.

Оптимизированная структура кластера $Ga_2Pt_4Al_2Si_4O_6H_{12}$ (I), моделирующего активный центр в катализаторе Pt–Ga/ZSM-5, приведена на рис. 2б. Расстояние Al–Al в таком кластере составляет 6.68 Å. Атомы Ga монокоординированы по атомам кислорода решетки с расстояниями Ga–O 2.03 и 2.18 Å и несут заряды 0.61 и 0.56, в то время как общий заряд частицы Ga_2Pt_4 равен 1.24. Металлический кластер Ga_2Pt_4 поляризован и заряд в нем сосредоточен в основном на атомах Ga, а атомы платины имеют небольшие отличные по знаку заряды, причем суммарный заряд на атомах Pt близок к нулю. Чтобы выяснить вопрос о наиболее вероятном зарядовом состоянии смешанного Ga–Pt-кластера в каналах цеолита, были также рассчитаны зарядовые распределения и спектры плотностей состояний изолированных частиц Ga_2Pt_4 и $Ga_2Pt_4^{2+}$. Сравнение данных по длинам связей показывает, что геометрические параметры обеих изолированных частиц близки между собой. Однако при внедрении частицы в каналы цеолита заметно (на ~ 0.3 Å) увеличивается длина связи Pt_3 – Pt_4 и уменьшаются (на ~ 0.15 Å) длины связей Ga_2 – Pt_3 и Ga_1 – Pt_4 . При рассмотрении зарядового распределения оказывается, что смешанная галлий-платиновая частица, помещенная в межкристаллическое пространство цеолита, хорошо соответствует частице $Ga_2Pt_4^{2+}$, хотя отличается тем, что верхние атомы платины Pt_3 и Pt_4 приобретают небольшой отрицательный заряд. Если, однако, проанализировать спектры плотностей состояний (рис. 3) этих трех частиц, то можно заметить, что кластерная частица в цеолите по электронному строению ближе всего к нейтральной частице Ga_2Pt_4 . Так, максимумы плотностей d -состояний платины и уровень Ферми для кластеров Ga_2Pt_4 и I практически совпадают, а ширины запрещенной зоны для кластера I на 0.7 эВ больше. Для частицы $Ga_2Pt_4^{2+}$ максимум плотностей d -состояний платины и уровень Ферми по сравнению с кластерами Ga_2Pt_4 сдвинут почти на 10 эВ в сторону больших энергий связи I. Однако ширина запрещенной зоны для кластеров $Ga_2Pt_4^{2+}$ и I отличаются всего лишь на 0.08 эВ (табл. 3). Таким образом, сплавная частица в канале цеолита по зарядовому распределению и ширине запрещенной зоны больше всего напоминает частицу $Ga_2Pt_4^{2+}$, хотя по по-

ложению максимума плотностей *d*-состояний платины и уровня Ферми практически совпадает с частотой Ga₂Pt₄.

В табл. 3 приведены величины функции Фукуи, рассчитанные для фрагмента Pt₄ кластеров Ga₂Pt₄, Ga₂Pt₄²⁺ и I. Значения функции Фукуи (*f*⁺) вычисляли на основе натуральных заселенностей по формуле

$$f^+ = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^+ = q_{N+1} - q_N,$$

где ρ – электронная плотность, N – число электронов, q – натуральная заселенность. Видно, что для кластеров Ga₂Pt₄ и Ga₂Pt₄²⁺ функция Фукуи выражается практически одинаковыми значениями, тогда как для кластера I ее значение более чем в 1.5 раза меньше. Атомы платины в кластере I, по-видимому, должны обладать значительно более сильными электроноакцепторными свойствами, чем атомы Pt в кластерах Ga₂Pt₄ и Ga₂Pt₄²⁺. Можно предположить, что атомы платины в кластере I будут проявлять более высокую реакционную способность при активации C–H-связи и соответственно повышенную активность в дегидрировании этана.

Таблица 3. Значения энергии уровня Ферми ($E_{ВЗМО}$) и ширины запрещенной зоны ($E_{НВМО} - E_{ВЗМО}$) для кластеров Ga₂Pt₄, Ga₂Pt₄²⁺ и I

| Кластер | $-E_{ВЗМО}$, эВ | $E_{НВМО} - E_{ВЗМО}$, эВ | $f^+(Pt_4)$ |
|---|------------------|----------------------------|-------------|
| Ga ₂ Pt ₄ ²⁺ | 14.84 | 1.64 | 0.782 |
| Ga ₂ Pt ₄ | 5.13 | 1.04 | 0.785 |
| I | 5.15 | 1.72 | 0.480 |

Многочисленные расчеты [20, 21] процесса дегидрирования этана в системе GaZSM-5, выполненные с применением различных модельных центров, предсказывают довольно высокие активационные барьеры (~50–60 ккал/моль). Наши экспериментальные данные свидетельствуют о том, что добавки платины в катализаторы GaZSM-5 существенно повышают его активность в реакции дегидрирования этана. В связи с этим нами была предпринята попытка прояснить вопрос о том, как может влиять платина на механизм и активационные энергии процесса дегидрирования этана.

Предварительные расчеты различных вариантов активации этана с разрывом C–H-связи показали, что наиболее энергетически благоприятным является процесс окислительного присоеди-

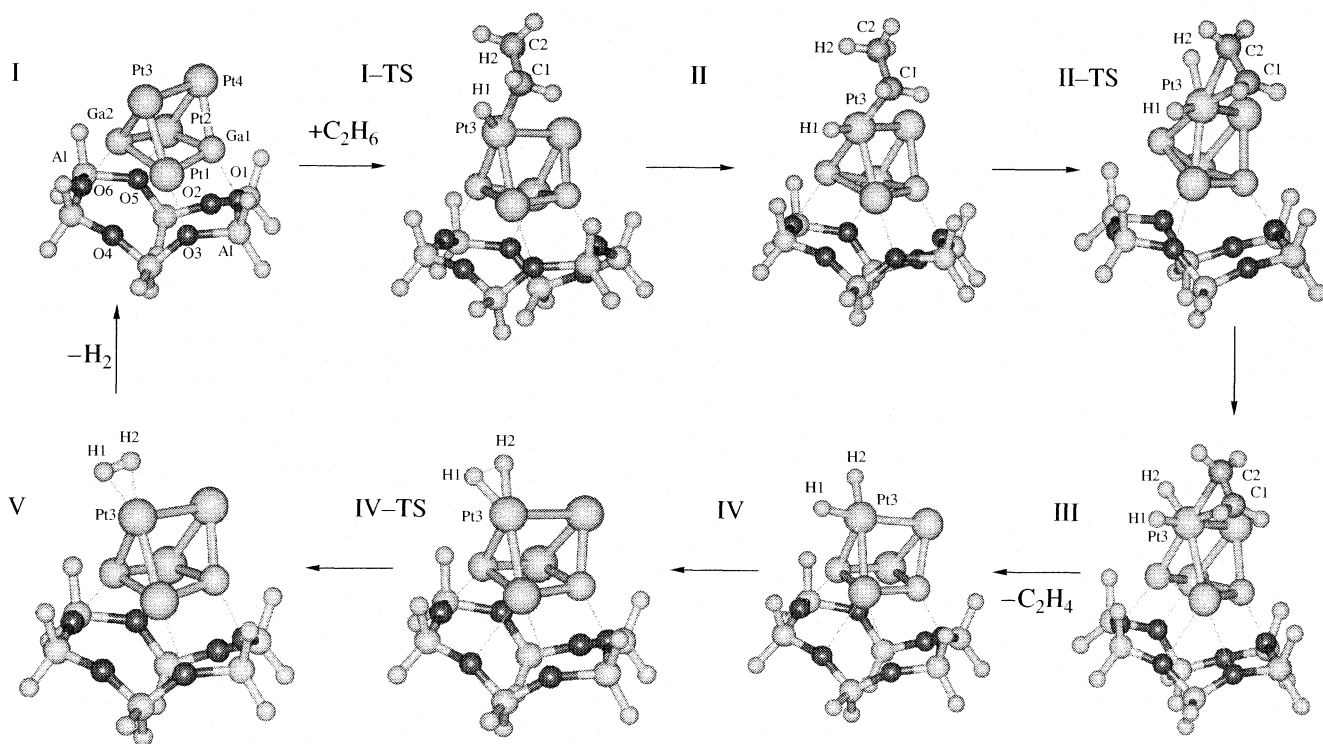


Рис. 4. Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний дегидрирования этана на катализаторе Pt/GaZSM-5.

Таблица 4. Длины связей в кластерах интермедиатов и переходных состояний процесса дегидрирования этана на катализаторе Pt/GaZSM-5

| Связь | Ga ₂ Pt ₄ ²⁺ | Ga ₂ Pt ₄ | I | I-TS | II | II-TS | III | IV | IV-TS | V |
|---------|---|---------------------------------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|
| Ga1-Pt1 | 2.46 | 2.45 | 2.38 | 2.38 | 2.35 | 2.40 | 2.37 | 2.38 | 2.38 | 2.37 |
| Ga1-Pt2 | 2.54 | 2.51 | 2.52 | 2.49 | 2.46 | 2.52 | 2.51 | 2.54 | 2.54 | 2.54 |
| Ga1-Pt4 | 2.54 | 2.59 | 2.39 | 2.38 | 2.41 | 2.44 | 2.41 | 2.41 | 2.38 | 2.37 |
| Ga2-Pt1 | 2.54 | 2.51 | 2.58 | 2.59 | 2.88 | 2.59 | 2.53 | 2.45 | 2.47 | 2.48 |
| Ga2-Pt2 | 2.46 | 2.45 | 2.41 | 2.44 | 2.47 | 2.39 | 2.43 | 2.40 | 2.42 | 2.41 |
| Ga2-Pt3 | 2.54 | 2.59 | 2.40 | 2.52 | 2.59 | 2.49 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.43 |
| Pt1-Pt3 | 2.56 | 2.60 | 2.60 | 2.65 | 2.61 | 2.61 | 2.74 | 2.76 | 2.65 | 2.64 |
| Pt2-Pt4 | 2.56 | 2.60 | 2.59 | 2.59 | 2.62 | 2.63 | 2.60 | 2.60 | 2.59 | 2.59 |
| Pt3-Pt4 | 2.60 | 2.50 | 2.84 | 2.87 | 2.80 | 2.79 | 2.78 | 2.75 | 2.92 | 2.96 |
| Ga1-O1 | - | | 2.03 | 2.01 | 2.02 | 1.99 | 2.01 | 1.99 | 2.00 | 2.02 |
| Ga2-O6 | - | | 2.18 | 2.26 | 2.28 | 3.37 | 2.11 | 2.05 | 2.10 | 2.12 |
| Pt1-O3 | - | | 2.24 | 2.26 | 2.26 | 3.34 | 2.77 | 3.00 | 2.74 | 2.37 |
| Pt1-O4 | - | | 2.89 | 2.83 | 2.78 | 2.26 | 2.68 | 2.88 | 2.80 | 2.84 |
| Pt2-O2 | - | | 3.22 | 3.21 | 3.21 | 3.01 | 3.09 | 3.05 | 3.09 | 3.15 |
| Pt2-O5 | - | | 2.17 | 2.14 | 2.14 | 2.14 | 2.15 | 2.16 | 2.16 | 2.17 |
| Pt3-C1 | - | | - | 2.25 | 2.10 | 2.19 | 2.33 | - | - | - |
| Pt3-C2 | - | | - | 3.06 | 2.89 | 2.30 | 2.29 | - | - | - |
| Pt3-H1 | - | | - | 1.63 | 1.58 | 1.60 | 1.58 | 1.58 | 1.64 | 1.74 |
| Pt3-H2 | - | | - | 3.49 | 3.00 | 1.67 | 1.62 | 1.60 | 1.68 | 1.76 |
| C1-C2 | - | | - | 1.55 | 1.56 | 1.47 | 1.42 | - | - | - |
| C1-H1 | - | | - | 1.57 | 2.53 | 2.62 | 2.81 | - | - | - |
| C1-H2 | - | | - | 1.11 | 1.11 | 1.75 | 2.65 | - | - | - |
| H1-H2 | - | | - | 2.70 | 2.99 | 2.49 | 2.16 | 2.09 | 1.08 | 0.90 |

Таблица 5. Натуральные заряды на атомах кластеров интермедиатов и переходных состояний процесса дегидрирования этана на катализаторе Pt/GaZSM-5

| Атом | Ga ₂ Pt ₄ ²⁺ | Ga ₂ Pt ₄ | I | I-TS | II | II-TS | III | IV | IV-TS | V |
|---------------------------------|---|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ga1 | 0.60 | 0.28 | 0.61 | 0.66 | 0.69 | 0.74 | 0.72 | 0.71 | 0.68 | 0.64 |
| Ga2 | 0.60 | 0.28 | 0.56 | 0.55 | 0.51 | 0.42 | 0.61 | 0.76 | 0.64 | 0.62 |
| Pt1 | 0.12 | -0.15 | 0.11 | 0.17 | 0.20 | -0.03 | -0.11 | -0.14 | -0.07 | 0.00 |
| Pt2 | 0.12 | -0.15 | 0.10 | 0.06 | 0.05 | 0.10 | 0.09 | 0.12 | 0.11 | 0.10 |
| Pt3 | 0.28 | -0.13 | -0.04 | 0.06 | 0.18 | 0.24 | 0.24 | 0.05 | 0.01 | -0.03 |
| Pt4 | 0.28 | -0.13 | -0.10 | -0.19 | -0.21 | -0.22 | -0.20 | -0.20 | -0.16 | -0.13 |
| C1 | - | - | - | -0.59 | -0.53 | -0.45 | -0.45 | - | - | - |
| C2 | - | - | - | -0.57 | -0.60 | -0.44 | -0.45 | - | - | - |
| H1 | - | - | - | 0.09 | -0.02 | -0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.05 | 0.04 |
| H2 | - | - | - | 0.20 | 0.20 | 0.04 | -0.08 | -0.08 | -0.01 | 0.01 |
| Ga ₂ Pt ₄ | 2.00 | 0.00 | 1.24 | 1.31 | 1.32 | 1.25 | 1.35 | 1.30 | 1.21 | 1.20 |

нения по атомам Pt верхнего слоя. Структуры кластеров, моделирующих основные интермедиа-ты и переходные состояния процесса дегидрирования этана, показаны на рис. 4, а оптимизированные геометрические параметры и заряды приведены в табл. 4 и 5 соответственно. Процесс окислительного присоединения этана по атому Pt3, проходящий через переходное состояние I-TS, приводит к образованию структуры II. В кластере II атом Pt3 приобретает положительный заряд, а суммарный заряд частицы Ga₂Pt₄ увеличивается до 1.32. Далее происходит процесс переноса водорода от этильной группы кластера II через переходное состояние II-TS с образованием дигидридной структуры III с π-связанным этиленом. Заряд на атоме Pt3 увеличивается до 0.24, при этом заряд частицы Ga₂Pt₄ остается практически неизменным.

Далее следует десорбция этилена с образованием кластера IV. Частица Ga₂Pt₄ в этой структуре имеет заряд 1.30. Заключительная стадия процесса дегидрирования этана – десорбция водорода происходит ступенчато. Вначале из дигидридной структуры IV с длинами связи Pt–H 1.58 и 1.60 Å через переходное состояние IV-TS образуется неклассический гидридный комплекс V, в котором длина связи H–H равна 0.9 Å, а длины связей Pt–H равны 1.74 и 1.76 Å. Заряд частицы Ga₂Pt₄ в комплексе V уменьшается до 1.2. Затем происходит безактивационная десорбция молекулярного водорода и регенерация первоначальной структуры I. Таким образом, в процессе дегидрирования этана заряд частицы Ga₂Pt₄ изменяется незначительно и в среднем характеризуется величиной, близкой к 1.3.

Энергетический профиль для реакции дегидрирования этана в системе Pt/GaZSM-5 приведен на рис. 5. Видно, что смешанная Ga–Pt-система осуществляет дегидрирование с энергией активации всего 10–15 ккал/моль, хотя для чистых Ga-систем E_{акт} существенно выше (50–60 ккал/моль). При сравнении каталитических систем, содержащих и не содержащих галлий, можно отметить два важных отличия. Во-первых, Ga–Pt-система характеризуется менее стабильным комплексом с этиленом (структура III), в результате чего энергия десорбции этилена уменьшается почти вдвое и не превышает 12 ккал/моль. Во-вторых, изменяется механизм десорбции водорода. Добавляется промежуточная стадия образования неклассического дигидридного комплекса. В результате процесс десорбции водорода протекает ступенчато: через стадии IV → V и V → I с энергиями 8 и 12 ккал/моль соответственно.

Полученные данные дают основание предположить, что при введении платины в Ga-цеолитные катализаторы ароматизации образуются сплавные биметаллические частицы. По-видимому, ионы галлия располагаются в катионообменных по-



Рис. 5. Сечение поверхности потенциальной энергии дегидрирования этана на катализаторе Pt/GaZSM-5.

зициях и способствуют стабилизации таких частиц внутри цеолитного каркаса и формированию активных центров дегидрирования алканов, в данном случае этана. Введение платины в галлийсодержащие цеолиты позволяет, с одной стороны, ускорить стадию дегидрирования этана по сравнению с чисто галлиевой системой и, с другой стороны, облегчить десорбцию водорода и этилена, затрудненную для платиновых катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 6. С. 1071.
2. Minachev K.M., Lapidus A.L., Dergachev A.A. // Proc. DGMK-Conference, Hamburg, 2001. P. 189.
3. Inui T., Makine Y., Okazumi F., Miyamoto A. // J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986. P. 571.
4. Shpiro E.S., Shevchenko D.P., Tkachenko O.P., Dmitriev R.V. // Appl. Catal. A. 1994. V. 107. P. 147.
5. Fricke R., Kosslick H., Lischke G., Richter M. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 2303.
6. Minachev Kh.M., Dergachev A.A. // Catal. Today. 1992. V. 13. P. 645.
7. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
9. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200.
10. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
11. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
12. NBO 4.M. Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F., Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 1999.

13. *Gorelsky S.I.* // AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis, <http://www.sg-chem.net/>, York University: Toronto, Canada, 1997.
14. *Gorelsky S.I., Lever A.B.P.* // *J. Organomet. Chem.* 2001. V. 635. P. 187.
15. *Миначев Х.М., Дергачев А.А.* // *Нефтехимия.* 1994. Т. 34. С. 387.
16. *Stakheev A.Y., Khodakov A.Y., Kustov L.M. et al.* // *Zeolites.* 1992. V. 12. P. 866.
17. 04-0802, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1999.
18. 30-0575, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1999.
19. 15-0523, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1999.
20. *Joshi Y.V., Thomson K.T.* // *Catal. Today.* 2005. V. 105. P. 106.
21. *Pereira M.S., Nascimento M.A.C.* // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 406. P. 446.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
 ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 542.934:577.122

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ СОРБЦИИ ИМИНОКИСЛОТ
 НА Н-СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКЕ КУ-2 × 8

© 2008 г. Д. Л. Котова*, Е. Г. Давыдова**, Т. А. Крысанова*, А. В. Астапов**

*Воронежский государственный университет

**Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: kris_sl_tn@mail.ru

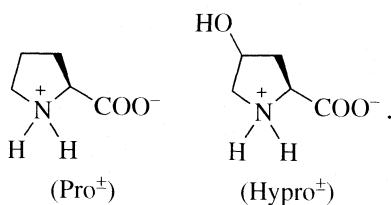
Поступила в редакцию 18.12.2006 г.

Определены термокинетические характеристики сорбции пролина и гидроксипролина на Н-сульфокатионообменнике. Установлено, что процесс поглощения катионообменником диполярных ионов иминокислот экзотермичен и сопровождается уменьшением энтальпийной составляющей сорбции. Показано, что энтальпийный характер сорбции в большей степени характерен для гидроксипролина.

Избирательность сорбции биологически активных веществ, в частности аминокислот, обусловлена полифункциональными взаимодействиями в системе ионообменник – аминокислота – вода, проявляющимися в изменении ее структурных и энергетических характеристик [1–4]. Ионообменные процессы в данной системе в отдельных случаях сопровождаются значительными величинами тепловых эффектов сорбции биологически активных веществ. Применение метода калориметрии делает возможным с достаточной точностью регистрировать тепловые эффекты процессов, происходящих при установлении сорбционного равновесия в системе “ионообменник – вода – аминокислота” [2, 5, 6]. В данной работе представлены результаты исследования термохимических характеристик сорбции пролина и гидроксипролина на Н-сульфокатионообменнике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны сильнокислотный сульфокатионообменник КУ-2 × 8 в Н-форме с обменной емкостью 4.90 ммоль/г и иминокислоты – пролин (Pro[±]) и гидроксипролин (Hypro[±]), различающиеся в структуре на ОН-группу:



Наличие пирролидинового кольца в структуре иминокислот отличает их от других аминокислот

и предполагает возможные изменения в механизме сорбции и гидратационных характеристиках ионообменника. Растворы иминокислот готовили из соответствующих препаратов фирмы “Reanal”.

Измерение тепловых эффектов сорбции пролина и гидроксипролина в виде биполярных ионов Н-сульфокатионообменником КУ-2 × 8 проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200. Для изучения энергетических эффектов сорбции аминокислот в гильзу рабочей ячейки помещали 50 см³ исследуемого раствора, а в лодочку, свободно плавающую на поверхности раствора, – 0.1 г катионообменника КУ-2 × 8 в Н-форме. Для набухания ионит смачивали в лодочке 2 см³ воды. На гильзу наворачивали крышку и помещали в измерительный блок. После термостатирования в течение 24 ч в системе включался механизм качания (чем достигалось иницирование реакции ионного обмена) и регистрировались показания. Момент установления равновесия определяли по выходу термокинетической кривой на нулевую линию [7, 8]. Значения суммарного теплового эффекта сорбции вычисляли интегрированием временной зависимости тепловой мощности. При доверительной вероятности 0.95 и коэффициенте Стьюдента, равного 2.78, величины среднего относительного стандартного отклонения и доверительного интервала составили 4.55×10^{-3} и 5.65×10^{-3} соответственно [9].

Для оценки точности и надежности полученных калориметрических данных проводили серию измерений теплового эффекта растворения хлорида калия в воде при температуре 298 К. Использовали навеску KCl массой 1.0642 г (конечной концентрации раствора 0.278 моль/1000 г во-

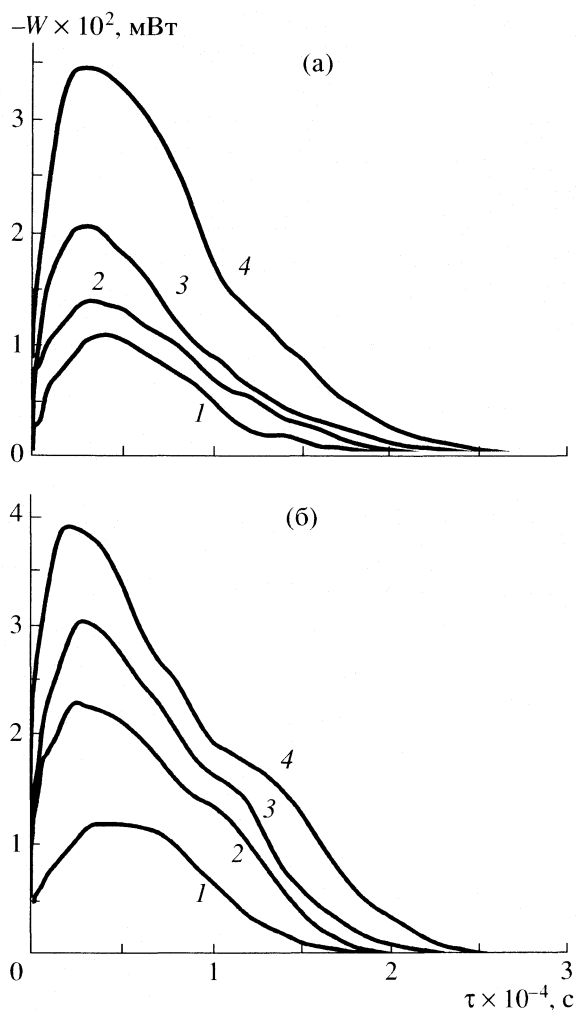


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции пролина (а) и гидроксипролина (б) на сульфокатионообменнике КУ-2 \times 8 из растворов с концентрациями: а) пролина: 1 – $2,5 \times 10^{-3}$, 2 – $4,0 \times 10^{-3}$, 3 – 10×10^{-2} , 4 – 20×10^{-2} моль/кг; б) гидроксипролина: 1 – $3,5 \times 10^{-3}$, 2 – $4,6 \times 10^{-3}$, 3 – 10×10^{-2} , 4 – 20×10^{-2} моль/кг.

ды). По результатам пяти независимых измерений полученное значение энтальпии образования раствора КСI при бесконечном разведении представляет величину $17,39 \pm 0,32$ кДж/моль и хорошо согласуется с литературными данными [10].

Для изучения равновесия использовали метод уравнивания ионита и раствора аминокислоты с последующим анализом равновесных фаз. Концентрацию аминокислот определяли на спектрофотометре СФ-4А при $\lambda_{\text{про}} = 191$ нм (рН 6.4) и $\lambda_{\text{гидро}} = 193$ нм (рН 5.9) [11, 12].

Гидратационные характеристики катионообменника при различной степени заполнения его аминокислотой исследовали изопиестическим методом при активности растворителя $a_w = 0,980$ при $295,0 \pm 1,0$ К [13]. Время установления равновесия в исследуемой системе составляло 20 суток.

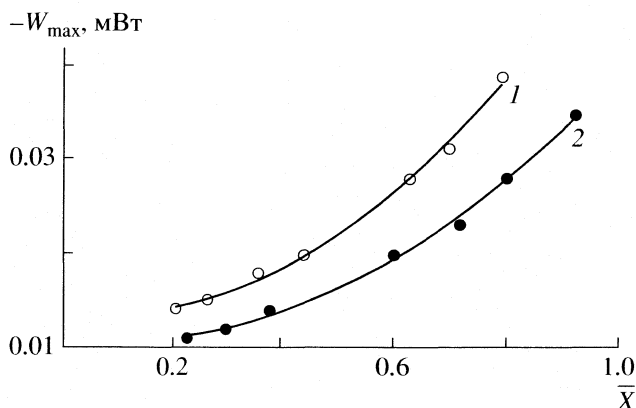


Рис. 2. Зависимости максимальной интенсивности теплового потока при сорбции гидроксипролина (1) и пролина (2) сульфокатионообменником от степени заполнения аминокислотой.

Контроль над достижением равновесия и определение количества поглощенной воды осуществляли методом гравиметрии по изменению массы препарата. В качестве критерия достижения равновесия служило установление постоянной массы образца. Воспроизводимость результатов в серии из пяти параллельных опытов составляет $S_r = 3,45 \times 10^{-3}$.

В качестве контрольных методов использовали метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на приборах “Specord 75 IR” и ИК-спектрометре ФТ-02 с фурье-преобразователем в интервале частот $400\text{--}4000$ см^{-1} по методике [14]. Ошибка метода не превышала 3%. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [14–16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные термокинетические кривые процесса сорбции пролина и гидроксипролина на Н-сульфокатионообменнике представлены на рис. 1. Наибольшие изменения интенсивности теплового потока при сорбции аминокислот наблюдаются в начальный момент времени. Время установления равновесия в системе ионообменник – раствор аминокислоты увеличивается с ростом концентрации противоиона в ионообменнике. Величина максимума теплового потока (рис. 2) и скорость его изменения (рис. 3) возрастают с ростом сорбционного параметра. Данный эффект проявляется ярче при сорбции гидроксипролина.

Установлено, что процесс сорбции пролина и гидроксипролина на Н-сульфокатионообменнике в выбранном диапазоне концентраций внешнего раствора аминокислот сопровождается выделением тепла. Величина энтальпии зависит от степени заполнения сорбента аминокислотой

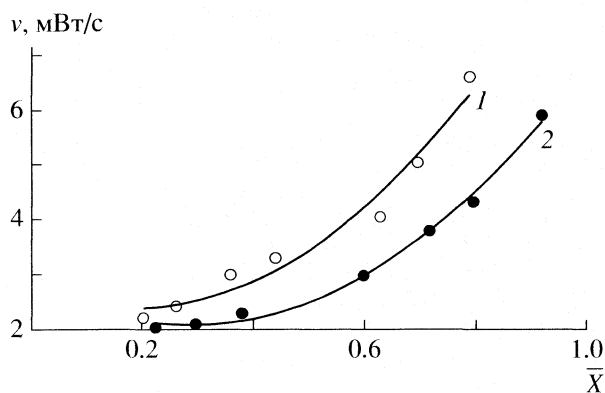


Рис. 3. Зависимости скорости изменения теплового потока процесса сорбции от степени заполнения сульфокатионообменника аминокислотой: гидроксипролином (1) и пролином (2).

(рис. 4). По мере заполнения катионообменника аминокислотой наблюдается убывание экзотермичности процесса, что также было отмечено при сорбции биполярных ионов фенилаланина, тирозина и цистеина [5, 6].

Энтальпийный характер сорбции в большей степени характерен для гидроксипролина. При одном и том же значении сорбционного параметра величина энтальпии сорбции гидроксипролина примерно в 1.5 раза превышает соответствующее значение для пролина.

При анализе термодинамических закономерностей процесса сорбции аминокислот необходимо учитывать изменение гидратационных характеристик ионообменника, образование межмолекулярных связей в системе “ионообменник – вода – аминокислота”, включающее электростатическое, диполь-дипольное, ион-дипольное и гидрофобное взаимодействия, водородные связи, а также структурные изменения растворителя при гидрофильной и гидрофобной гидратации цвиттерлитов [1, 17–19].

Величина энтальпии для данного процесса в общем случае определяется суммой следующих вкладов:

$$\Delta H_{Xi} = \Delta H_{B3} + \Delta H_{hydr},$$

где ΔH_{B3} характеризует изменение энтальпии, обусловленное взаимодействиями в системе, ΔH_{hydr} включает изменение энтальпии, связанное с дегидратацией катионообменника и процессами формирования гидратной структуры с участием аминокислоты. Принимая во внимание конкуренцию между указанными процессами, можно считать, что экзотермичность процесса сорбции объясняется преобладанием вклада от межмолекулярных взаимодействий в системе катионообменник – вода – аминокислота.

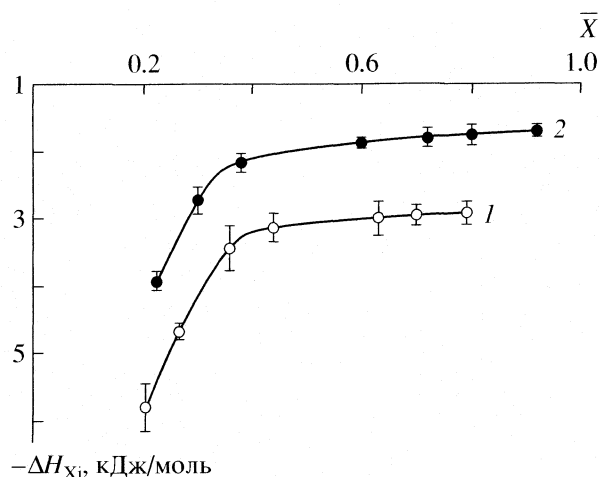


Рис. 4. Зависимости энтальпии сорбции от степени заполнения сульфокатионообменника аминокислотой: гидроксипролином (1) и пролином (2).

На рис. 5 отражено изменение гидратационных характеристик катионообменника в процессе сорбции аминокислот. Сорбция пролина и гидроксипролина приводит к значительной дегидратации катионообменника. Снижение экзоэффекта по мере заполнения ионообменника пролином и гидроксипролином обусловлено возрастанием эндотермического вклада от дегидратации катионообменника. Энергетические затраты на дегидратацию ионообменника и реорганизацию Н-связей в системе увеличиваются с ростом содержания аминокислот в сорбенте. Различие в степени дегидратации, определяемое структурой боково-

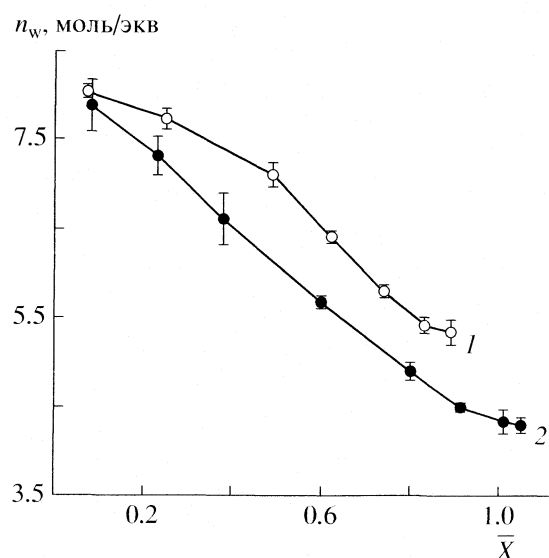


Рис. 5. Количество сорбированной воды в зависимости от степени заполнения ионообменника КУ-2 × 8 гидроксипролином (1) и пролином (2) при $a_w = 0.985$.

го радикала аминокислоты, проявляется в величине энтальпии процесса.

Анализ спектрограм сульфокатионообменника в Н-форме и содержащего иминокислоту позволил установить, что с ростом количества иминокислоты в ионообменнике наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 2588–2630 см⁻¹, соответствующей взаимодействию Н₂О...НООС. На участие ОН-группы гидроксипролина в связях типа ОН...Н₂О указывает полоса поглощения при 3449 см⁻¹, интенсивность которой снижается с ростом сорбционного параметра. По мере насыщения сорбента цвиттерлитом отмечается уменьшение максимума для полосы поглощения в области 3400–3450 см⁻¹, отвечающей гидратным ассоциатам Н₂О...Н₂О, и в диапазоне 3620–3530 см⁻¹, характеризующем колебания воды с разрушенными водородными связями.

Резкое снижение величины энтальпии процесса при малых степенях заполнения $X \leq 0.4$ и незначительное ее изменение с последующим ростом сорбционного параметра являются результатом различия механизма поглощения биполярных ионов аминокислот. С увеличением концентрации иминокислоты в фазе ионообменника возрастает роль необменных взаимодействий в системе катионообменник – иминокислота.

Таким образом, влияние строения иминокислоты и особенности формирования гидратных структур в ионообменнике отражаются в термодинамических характеристиках и величине теплового эффекта сорбции. Энтальпийный характер взаимодействия в системе катионообменник – вода – иминокислота в большей степени выражен для гидроксипролина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
2. Селеменов В.Ф., Котова Д.Л., Амелин А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 996.
3. Альтшулер Г.Н., Староверова Г.В. // Там же. 1979. Т. 53. № 4. С. 1000.
4. Amend J.P., Helgeson H.C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 10. P. 1927.
5. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменов В.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1292.
6. Крысанова Т.А., Котова Д.Л., Селеменов В.Ф. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 335.
7. Амелин А.Н., Лейкин Ю.Л. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 104 с.
8. Экспериментальные методы химии растворов: спектроскопия и калориметрия / Под ред. И.С. Перельгина, Л.Л. Кимтиса, В.И. Чижика и др. М.: Наука, 1985. 380 с.
9. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.
10. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 352 с.
11. Parker V. Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes. W.: Department of Comers National Bureau of standards. 1965. P. 9.
12. Бернштейн Н.Я., Каминский Ю.А. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Наука, 1986. 186 с.
13. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 20.
14. Углянская В.А., Завьялова Т.А., Селеменов В.Ф. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: ВГУ, 1989. 200 с.
15. Чиргадзе Ю.Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков М.: Наука, 1965. 136 с.
16. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1987. 188 с.
17. Абросимов В.К., Агафонов Ф.В., Чумакова Р.В. и др. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. С. 403.
18. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. С.-Пб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 1996. 253 с.
19. Котова Д.Л., Давыдова Е.Г., Крысанова Т.А. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 66.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.18

**ВЛИЯНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО
ТЕТРААМИНА В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА
НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**

© 2008 г. М. А. Калинина*, В. В. Арсланов*, Д. С. Турыгин*,
Е. Ю. Терещенко**, С. И. Желудева**

Российская академия наук

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

***Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва*

E-mail: pass-lab@mail.ru

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.

Изучено селективное комплексообразование в монослоях Ленгмюра из дицетилциклена на поверхности водных растворов солей Cu(II), Ni(II), Zn(II) и их смесей. Выявлен эффект “инверсии” селективности дифильного циклена, иммобилизованного в монослоях на поверхности растворов смеси солей меди(II) и никеля(II), инициируемый изменением pH субфазы. На основе анализа изотерм сжатия монослоев и спектров рентгеновской флуоресценции соответствующих пленок Ленгмюра–Блоджетт установлено, что при подкислении субфазы происходит постепенный переход от селективного формирования медьсодержащих комплексов макроцикла к специфическому комплексообразованию этого лиганда с ионами никеля. Отмечено, что обнаруженный эффект не характерен для комплексообразования аналогичных незамещенных тетрааминов в объеме раствора; наблюдаемое явление интерпретировано с точки зрения специфических конформационных переходов дифильного макроцикла, реализующихся в организованной двумерной системе на границе раздела фаз.

Данная работа посвящена исследованию селективного комплексообразования в монослоях дифильного макроциклического полиамина на поверхности растворов солей переходных металлов. Создание и исследование планарных организованных ансамблей, способных к высокоспецифичному молекулярному распознаванию, в настоящее время представляет собой одну из главных задач супрамолекулярной химии двумерных систем [1–3].

В этой области химической науки макроциклические соединения стали наиболее популярными функциональными элементами супрамолекулярных систем, иммобилизованных на различных поверхностях. Интерес к этому классу веществ обусловлен их способностью к селективному комплексообразованию с целым рядом самых различных объектов (ионов, молекул и их фрагментов, в том числе и физиологически важных) и большим разнообразием структурной геометрии [4, 5]. Некоторые металлокомплексы синтетических макроциклов привлекают особое внимание исследователей как прототипы активных центров в металлопротеинах, выполняющих в биологических системах различные функции: транспортные, каталитические и др. Например, комплексы циклена и его производных с переходными металлами образуют координационные соединения с пиримидиновыми нуклеосообразованиями и представляют собой синтетические аналоги активного центра,

общего для протеинов, участвующих в транскрипции и передаче генетической информации [6].

С точки зрения использования подобных соединений в управляемых хемосенсорах и биологически значимых модельных системах, классическая для координационной химии растворов формула “жесткий лиганд – прочный комплекс – селективное связывание” не универсальна. Наиболее совершенные представители лигандов такого типа – биологические рецепторы – помимо высокой селективности обладают еще и аллостерией, т.е. определенной гибкостью, для того чтобы рецептор мог приспосабливаться к определенным субстратам и условиям и реагировать на них [7, 8]. Именно это свойство представляет собой главный инструмент “химического самоуправления” в биосистемах и определяет их жизнеспособность уже на молекулярном уровне. Следовательно, создание управляемой супрамолекулярной структуры (т.е. не использующей ковалентные связи для объединения элементов системы) требует подбора синтетических рецепторов, обладающих оптимальным сочетанием указанных свойств.

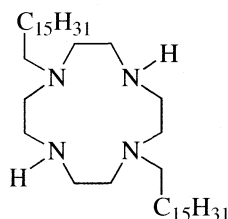
Кроме того, одна из отличительных особенностей биосистем заключается в том, что процессы молекулярного распознавания в них протекают преимущественно на различных поверхностях и границах раздела. Матрица любой биологической мембраны имеет жидкоподобную и подвиж-

ную природу, обеспечивающую транспорт веществ и своевременную реакцию на изменение внешних условий. С этой точки зрения, иммобилизация дифильных гибких и селективных синтетических рецепторов в монослоях на поверхности раздела воздух/вода позволяет создать оптимальные условия для формирования и изучения планарных систем с контролируемой организацией чувствительных распознающих центров.

В данной работе в качестве такого “прото-рецептора” использован диалкилированный циклический тетраамин – дицетилциклен, образующий стабильные монослои Ленгмюра и при этом сохраняющий конформационную гибкость цикла [9]. В предыдущих работах мы показали, что наиболее эффективное управление поведением этой планарной системы достигается путем варьирования pH субфазы [10, 11]. Изменение степени протонирования дифильного циклена позволяет влиять как на величину внутримолекулярных зарядовых взаимодействий, так и на межмолекулярные электростатические взаимодействия, что закономерно влечет за собой и изменение конформации макроциклического кольца [12]. В данной работе нами изучена взаимосвязь между степенью протонирования макроцикла, его конформацией и селективностью лиганда, иммобилизованного в монослое Ленгмюра, по отношению к ионам переходных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монослои формировали из раствора 1,7-дицетилтетрааза-12-краун-4 (дицетилциклен или ДЦЦ), в хлороформе с концентрацией 0.2 г/л. Ниже приведена структурная формула ДЦЦ:



Значения pH растворов солей CuCl_2 , ZnCl_2 и NiSO_4 задавали путем добавления в субфазу необходимых количеств 0.01 N растворов NaOH и HCl и измеряли с помощью pH-метра со стеклянным электродом. Изотермы сжатия (зависимости поверхностного давления π от площади на молекулу A) получали с помощью автоматизированных поверхностных весов Ленгмюра. Раствор дицетилциклена наносили на поверхность субфазы с помощью автоматической микропипетки каплями по 10 мкл в шахматном порядке для обеспечения наиболее равномерного распределения вещества на поверхности субфазы. Монослои выдерживали 15 мин до полного испарения растворителя и сжимали со скоростью $1.6 \text{ \AA}^2/(\text{молек. мин})$. В каче-

стве субфазы использовали растворы индивидуальных CuCl_2 (10^{-4} M, pH 4.2–7.0), ZnCl_2 (10^{-4} M, pH 5.5–7.0), NiSO_4 (10^{-4} – 10^{-2} M, pH 4.2–5.5) и растворы смесей солей $\text{CuCl}_2 + \text{ZnCl}_2$ с концентрацией каждой соли 10^{-4} M, pH 5.5–7.0; $\text{CuCl}_2 + \text{NiSO}_4$ (концентрация каждой соли 10^{-4} M, pH 4.2–5.2). Все измерения проводили при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт (11 слоев) формировали вертикальным переносом монослоев дицетилциклена на кремниевую подложку и исследовали методом рентгеновской флуоресценции. Энергетические спектры флуоресцентного излучения от пленок Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) при возбуждении падающим MoK_α -излучением были получены на лабораторном двухкристальном спектрометре с использованием обычной рентгеновской трубки, энергетический анализ флуоресцентного сигнала осуществлялся с помощью твердотельного Si–Li-детектора. Время накопления приведенных энергетических спектров составляло несколько часов из-за низкой интенсивности счета. Для того чтобы уменьшить отношение интенсивности фона к интенсивности полезного сигнала, угловое положение образцов при накоплении флуоресцентных спектров было выбрано вблизи критического угла полного внешнего отражения подложки, когда глубина проникновения падающего пучка невелика и интенсивность неупругого рассеяния в подложке мала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано ранее [10], дицетилциклен образует устойчивые монослои на поверхности раздела воздух/вода. Монослой ДЦЦ чувствителен даже к небольшим сдвигам pH субфазы, особенно в кислой области, что выражается в значительном изменении формы и положения изотермы сжатия относительно оси абсцисс.

Одна из причин такой высокой чувствительности может быть связана с тем, что аминогруппы макроцикла, иммобилизованного в монослое Ленгмюра, более доступны для протонирования в силу специфической ориентации самого кольца и его гидрофобных фрагментов относительно поверхности субфазы. Кроме того, наличие двух боковых алкильных цепей придает дицетилциклону большую основность по сравнению с незамещенным аналогом.

Протонирование макроцикла влечет за собой изменение его конформации, поскольку приводит к возрастанию внутримолекулярного “несвязывающего” отталкивания, определяющего величину торсионных и угловых напряжений макроцикла [13]. При протонировании конформационная гибкость цикла (величина конформационной энтропии) резко уменьшается вплоть до возможного затормаживания вращения по ближайшей связи

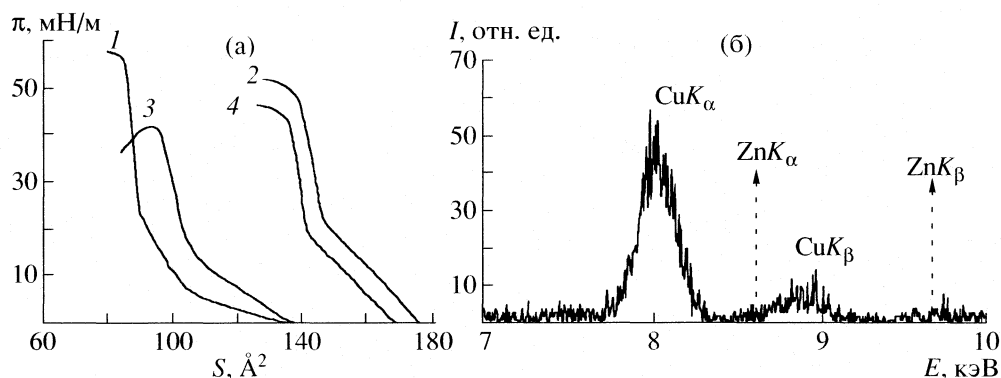


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев на поверхностях чистой воды (1) и растворов индивидуальных солей (CuCl_2 – 2, ZnCl_2 – 3) с концентрацией обеих солей 10^{-4} М, рН субфазы составляет 5.6 во всех случаях; селективное связывание ионов Cu^{2+} монослоем дицилциклена из субфазы, содержащей смесь солей CuCl_2 и ZnCl_2 с той же концентрацией, рН 5.6 (4) – а. Спектр рентгеновской флуоресценции 11-слойной ПЛБ дицилциклена, перенесенной при этих условиях со смешанной субфазы – б. S – площадь на молекулу, I – интенсивность, E – энергия.

третичного атома азота с боковым заместителем. В свою очередь, конформационные превращения дицилциклена в монослой даже при значениях рН субфазы, близких к pK_a для этого соединения, значительно затруднены по сравнению с объемом раствора – оба гидрофобных заместителя находятся в цис-положении относительно плоскости цикла, также ограничивая вращение вокруг радиальной N–C-связи [14]. Поэтому увеличение заряда цикла является стерически, а значит, и энергетически невыгодным процессом, что и обуславливает столь высокую чувствительность монослоев дицилциклена к уменьшению рН субфазы.

Однако с точки зрения эффективного формирования металлокомплексов иммобилизация дифильного макроцикла на межфазной границе весьма выгодна, поскольку, во-первых, позволяет достичь высокой удельной концентрации лиганда и, во-вторых, обеспечить оптимальную ориентацию макроцикла в направлении распознаваемого субстрата.

Интересно отметить, что именно благодаря частично сохраненной конформационной гибкости цикла (по сравнению с полностью замещенными аналогами [15, 16]) влияние “конформационного” фактора на свойства макроцикла в монослойе оказывается столь заметным и именно специфика структуры двумерной системы на поверхности жидкости дает возможность использовать стерический фактор для управления ее свойствами.

“Конформационный” и “зарядовый” факторы играют ключевую роль и с точки зрения избирательности распознавания в таком монослое, поскольку изменение конформации и заряда лиганда может снижать устойчивость металлокомплекса или вовсе препятствовать его образованию в случае одного иона и быть благоприятным для другого, с более подходящей геометрией и зарядом.

Мы исследовали влияние изменения заряда монослоя ДЦЦ на его способность к селективному связыванию ряда ионов переходных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), которые образуют наиболее устойчивые комплексы с незамещенным цикленом в объеме раствора. Ряд селективности циклена при комплексообразовании с этими ионами в водных растворах соответствует последовательности $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ [4].

Согласно данным, приведенным на рис. 1, монослой дицилциклена менее чувствителен к присутствию в субфазе катионов Zn^{2+} (кривая 3), чем ионов меди в той же концентрации (кривая 2). (Чувствительность к тому или иному иону в данном случае определяется по величине сдвига изотермы по оси абсцисс в сторону больших площадей и изменению формы и наклона кривой в результате взаимодействия монослоя лиганда и ионов металла [10, 12].) Кривая 4, полученная при сжатии монослоя на поверхности смешанного раствора $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$, содержащего обе соли в равных концентрациях, практически совпадает по форме и положению с изотермой сжатия монослоя на субфазе, содержащей только CuCl_2 . Этот эффект характерен для всего исследованного диапазона рН субфазы 5.5–7.0. На энергетическом спектре (рис. 2б) положение наблюдаемых пиков K_α и K_β по величине энергии излучения соответствует флуоресценции ионов Cu^{2+} .

Таким образом, монослой ДЦЦ связывает преимущественно ионы меди, комплексообразование же с ионами цинка оказывается практически подавленным независимо от величины рН субфазы. Полученный результат находится в соответствии с литературными данными об устойчивости соответствующих комплексов в объеме раствора. Константа устойчивости комплексов Zn^{2+} -циклен ($\lg K$ 16.2) [17] значительно ниже, чем комплек-

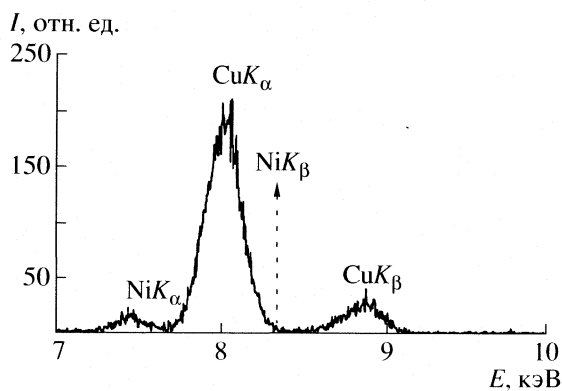


Рис. 2. Спектр рентгеновской флуоресценции 11-слойной ПЛБ дицилциклена, полученной с субфазы, содержащей смесь солей никеля(II) и меди(II) с концентрацией 10^{-2} М, рН 5.2; обозначения см. на рис. 1.

сов Cu^{2+} -циклен ($\lg K$ 24.8) [18]. По-видимому, сходное различие в устойчивости сохраняется и для дифильных комплексов на поверхности жидкости, что и обуславливает столь высокую избирательность связывания (в пределах чувствительности метода). Различие в энергии образующихся комплексов с этими ионами может даже несколько возрасти по сравнению с объемом раствора в результате появления начального “наведенного” стерического напряжения свободного цикла при его иммобилизации на поверхности воды.

Константа устойчивости комплекса незамещенного циклена с ионом Ni^{2+} ($\lg K$ 15) в водном растворе для довольно широкого диапазона значений рН (≈ 4 –9) близка по значению к соответствующей величине для цинксодержащего комплекса циклена [18].

Однако в отличие от монослоя на поверхности раствора соли цинка, монослой ДЦЦ, сформированный на субфазе с рН > 4.8 и содержащей хлорид никеля, практически нечувствителен к присутствию ионов этого металла (рисунок не приводится). Смещение изотермы сжатия относительно кривой, полученной в отсутствие соли металла, незначительно и не превышает 8 \AA^2 на молекулу даже при высокой концентрации соли в субфазе (10^{-2} М). (Аналогичный эффект совпадения изотерм мы наблюдали ранее для монослоев дицилциклена на поверхности растворов соли меди при увеличении рН субфазы до 7.6, что приводило к “выключению” комплексообразования [11].)

Тем не менее, в спектре рентгеновской флуоресценции ПЛБ, перенесенной с поверхности эквивалентного раствора солей меди(II) и никеля(II) (рис. 2), слабый пик, соответствующий флуоресценции никеля, все же присутствует (в отличие от спектра ПЛБ, перенесенной с субфазы $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$, в котором пик “мешающих” ионов цинка отсутствовал). Энергия излучения наблюдаемого пика K_α

ионов никеля много меньше, чем соответствующего пика ионов Cu^{2+} . Очевидно, что селективность дицилциклена по отношению к этой паре ионов при данных условиях сходна с селективностью незамещенного циклена в объеме раствора, так же как и для пары цинк–медь. Тем не менее, судя по спектральным данным, строение монослоя и конформация лиганда все же позволяют ионам никеля сорбироваться на монослое ДЦЦ даже в присутствии более сильных ионов-комплексобразователей. Поскольку адсорбция ионов никеля на монослое не влияет на изотермы сжатия, можно предположить, что взаимодействие иона металла и макроцикла не влияет существенно также и на площадь, занимаемую молекулой на поверхности водного раствора, и не вызывает значительной перестройки пленки. Такое “скрытое” взаимодействие может быть результатом неполной (слабой) координации иона металла на макроцикле без образования устойчивого комплекса, т.е. прочных координационных связей со всеми донорными атомами азота макроциклического кольца.

Уменьшение рН субфазы до 4.8 и ниже (рис. 3а) приводит к более заметному смещению изотермы сжатия монослоя на поверхности раствора соли никеля (кривая 3) относительно кривой для “чистой” субфазы при тех же рН (кривая 1), чем это имело место на менее кислых субфазах. Это означает, что структура монослоя стала более благоприятной для эффективного взаимодействия макроцикла и иона металла, и образующийся в монослое комплекс Ni^{2+} – ДЦЦ также более устойчив. Тем не менее, изменения изотермы сжатия в присутствии ионов меди при данных значениях рН (кривая 2) более заметны, и можно было бы предположить, что разница в устойчивости соответствующих комплексов сохранится, а значит, сохранится и избирательность связывания из смеси солей. Однако изотерма сжатия монослоя на поверхности смешанного раствора $\text{NiCl}_2/\text{CuCl}_2$ (кривая 4) занимает положение примерно посередине между кривыми, записанными на индивидуальных субфазах. Иначе говоря, монослой, по-видимому, становится способен к распознаванию ионов обоих типов. Данные рентгеновской флуоресценции подтверждают это предположение. Пики флуоресценции K_α от Ni^{2+} и Cu^{2+} приблизительно равны по интенсивности, пик K_β от $\text{Ni}(\text{II})$ не идентифицирован, поскольку находится в перекрывающейся с ним области более интенсивного излучения K_α от Cu^{2+} (рис. 3б).

При достижении значений рН субфазы 4.2 и ниже поведение монослоя становится почти зеркальным отображением того, что мы наблюдали при рН > 4.8 . Теперь в роли главного комплексобразующего иона выступает ион Ni^{2+} , о чем свидетельствует взаимное расположение изотерм сжатия монослоя на смешанных (кривая 4) и ин-

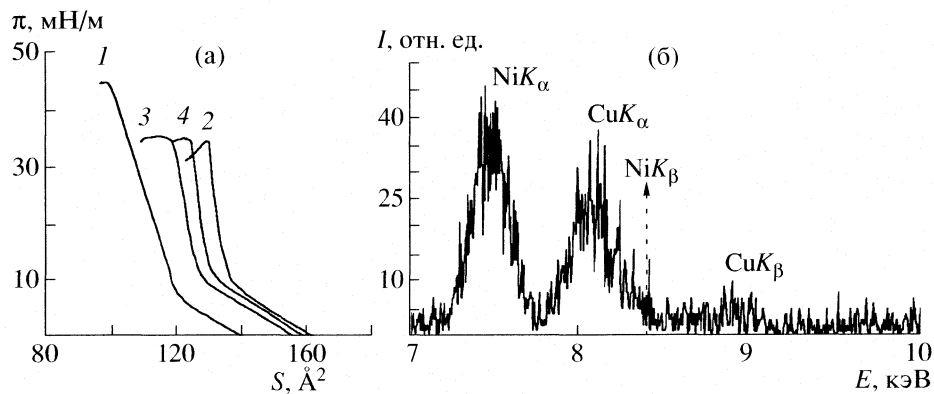


Рис. 3. Изотермы сжатия монослоев на поверхностях чистой воды (1) и растворов индивидуальных солей (CuCl_2 – 2 и NiSO_4 – 3) с концентрацией обеих солей 10^{-4} М, рН субфазы составляет 4.6 во всех случаях; распознавание ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} монослоем дицилциклена на субфазе, содержащей смесь солей CuCl_2 и NiSO_4 с той же концентрацией, рН 4.6 (4) – а. Спектр рентгеновской флуоресценции 11-слойной ПЛБ дицилциклена, перенесенной при этих условиях со смешанной субфазы – б. Обозначения см. на рис. 1.

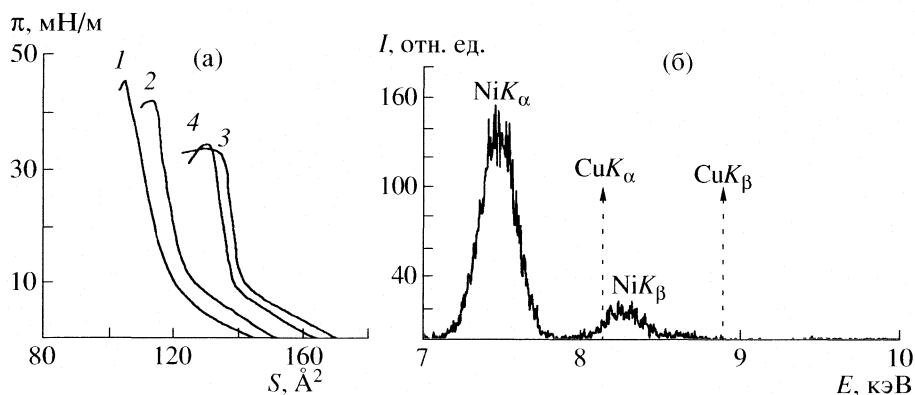


Рис. 4. Изотермы сжатия монослоев на поверхностях чистой воды (1) и растворов индивидуальных солей (CuCl_2 – 2 и NiSO_4 – 3) с концентрацией обеих солей 10^{-4} М, рН субфазы 4.2; “инверсия” селективности в монослое дицилциклена, сформированного на поверхности раствора смеси солей CuCl_2 и NiSO_4 с той же концентрацией, рН 4.2 (4) – а. Спектр рентгеновской флуоресценции 11-слойной ПЛБ дицилциклена, перенесенной с поверхности смешанной субфазы при рН 3.9 – б. Обозначения см. на рис. 1.

дивидуальных субфазах (кривые 2 и 3, рис. 4а). Результаты флуоресцентного анализа также указывают на преимущественное связывание монослоем ДЦЦ ионов никеля(II). В спектре энергий флуоресценции (рис. 4б) ПЛБ дицилциклена, полученных перенесением монослоев с субфазы, содержащей смесь обеих солей в концентрации 10^{-4} М с рН 3.9, присутствуют энергетические пики, относящиеся к излучению K_α и K_β от Ni^{2+} ; пики, характерные для флуоресцентного излучения Cu^{2+} , отсутствуют.

Таким образом, протонирование макроцикла и увеличение заряда на монослое ДЦЦ приводит к эффекту, который мы назвали “инверсией” селективности.

Очевидно, что снижение рН субфазы обуславливает взаимно противоположные процессы – по мере того, как комплекс лиганда с ионом нике-

ля(II) становится все более устойчивым, комплекс циклена с ионом меди(II), наоборот, теряет свою устойчивость. Поскольку устойчивость комплексов макроциклических лигандов напрямую связана с величиной стерического напряжения в координационной сфере и достижением соответствия пространственных и электронных структур лиганда и иона металла, можно предположить, что этот эффект обусловлен соответствующим изменением конформации макроцикла при протонировании на поверхности жидкости.

Некоторые заключения о строении монослоя и конформационных переходах в нем при изменении рН субфазы можно сделать путем сравнения геометрии соответствующих металлокомплексов незамещенного макроцикла. Ионы цинка и меди координируются с цикленом в искаженную квадратно-пирамидальную структуру, никеля – в плос-

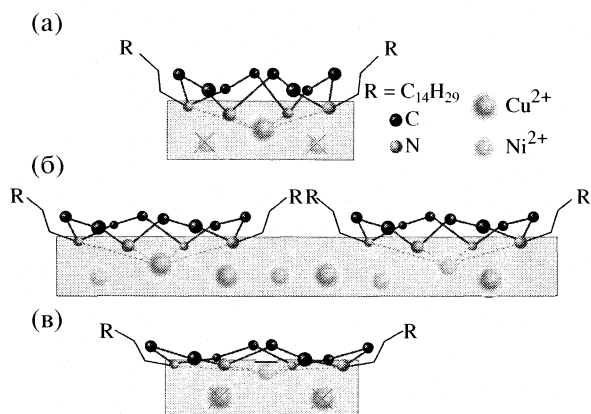


Рис. 5. Схематическое изображение возможных конформационных переходов и инверсии селективности молекулы ДЦЦ в монослое Ленгмюра на поверхности смешанного раствора солей меди и никеля при изменении рН субфазы; а – селективное связывание ионов меди в присутствии ионов никеля молекулой ДЦЦ в квадратно-пирамидальной координации (рН 5.6); б – совместная адсорбция ионов никеля и меди на монослое ДЦЦ в искаженной конформации, близкой к копланарной (рН 4.8); в – селективное комплексообразование ДЦЦ в копланарной конформации с ионами никеля в присутствии ионов меди (рН 4.2).

ко-квадратную или, иначе, копланарную [5]. Длина координационных связей $N-M^{2+}$ и отклонение иона металла от копланарности (“выдвижение” из плоскости, образованной атомами азота) увеличивается в этом ряду от никеля к цинку. Циклен обладает структурой, относительно лабильной по отношению к растяжению-сжатию кольца, и при комплексообразовании с этими ионами в растворе макроцикл “подстраивается” под ион металла по мере ступенчатого образования координационных связей и завершения координационной сферы [19].

Однако, как уже было сказано выше, конформационная гибкость алкилированного макроцикла, иммобилизованного в монослое Ленгмюра, существенно ограничена, и предорганизация лиганда, т.е. достижение конформации, оптимальной для образования наиболее устойчивого комплекса с тем или иным ионом, затруднена. Иными словами, конформационный набор для макроцикла в монослое лимитирован, и макроциклическая группа оказывается вынужденно предорганизована при данных условиях для взаимодействия с тем ионом, который максимально соответствует этой предорганизованной молекулярной геометрии цикла.

Согласно результатам молекулярного моделирования [10], в монослоях на слабых кислотных субфазах (рН 5–7) макроцикл принимает цис-конформацию, при которой цикленовое кольцо деформировано, а алкильные заместители и этильные фрагменты цикла ориентированы в направлении от поверхности воды. Такая конформация благо-

приятна для образования комплексов в пирамидальной координации (рис. 5а), т.е. медь- и цинк-содержащих, что было подтверждено выше соответствующими экспериментальными данными. Тем не менее, разница в устойчивости этих комплексов настолько велика (по крайней мере, согласуется с известной для реакций в объеме раствора), что позволяет проводить специфичное связывание ионов меди из смеси солей.

Для образования копланарного комплекса циклена с ионами никеля при этих рН требуется “уплощение” цикла и расширение полости, чему препятствует начальная стерическая напряженность и межмолекулярные взаимодействия в монослое (рис. 5а).

Увеличение заряда на макроцикле при протонировании с одновременным ростом электростатического отталкивания в монослое приводит к расширению полости цикла и изменению пирамидальной конформации [19] на “искаженную” конформацию, близкую к планарной (рис. 5б). Такая конформация более выгодна для плоско-квадратной координации иона металла, и менее – для искаженной пирамидальной структуры. Деформация цикла для образования последней становится еще более затрудненной из-за роста электростатических взаимодействий. При снижении рН субфазы до 4.8 стабильность медьсодержащего комплекса ДЦЦ оказывается уже недостаточной для абсолютной избирательной “конкуренции” с мешающим ионом никеля, способность которого к координации на макроцикле возрастает с уменьшением рН (рис. 5б). Именно поэтому при данных значениях рН можно наблюдать слабо выраженный пик флуоресценции никеля одновременно с интенсивными пиками флуоресценции меди в спектрах ПЛБ дицетилциклена при отсутствии выраженных изменений соответствующих изотерм сжатия. Как уже было сказано выше, ионы Ni^{2+} при этих условиях, по-видимому, не образуют с макроциклом прочных связей, а лишь частично координированы.

Эта тенденция усиливается при дальнейшем подкислении субфазы до тех пор, пока не будут достигнуты такие значения рН, при которых ионы никеля способны образовывать прочный копланарный комплекс (рис. 5в), а ионы меди, напротив, могут лишь слабо координироваться на макроцикле с изменившейся конформацией. Образование устойчивого комплекса Ni^{2+} – ДЦЦ сопровождается характерным изменением изотерм сжатия, сходным с зарегистрированным для других ионов.

Весьма вероятно, что инверсию селективности можно было бы наблюдать в монослоях ДЦЦ и для пары Zn^{2+}/Cu^{2+} на субфазах с высокими значениями рН, способствующими образованию пирамидальных комплексов. Снятие заряда с макроцикла при депротонировании благоприятно с точ-

ки зрения деформации (предорганизации) цикла, необходимой для связывания ионов большего размера, чем ионы меди. К сожалению, увеличение рН субфазы одновременно способствует образованию нерастворимой гидроокиси меди и требует использования растворов солей меди с предельно низкой концентрацией, что делает выявление подобного эффекта весьма затруднительным.

Таким образом, способность дицетилциклена к избирательному распознаванию в организованной тонкой пленке на поверхности жидкости определяется конформационным и зарядовым состоянием лиганда. Ограничение конформационного набора при иммобилизации этого макроциклического соединения в монослой может приводить к сужению диапазона чувствительности для некоторых ионов, изменению избирательности их распознавания макроциклом и даже их исключению из числа ионов-комплексообразователей для данного лиганда при определенных условиях. Особо отметим, что протонированный цикл приобретает дополнительную жесткость, затрудняющую деформацию макроцикла при связывании катиона. Именно поэтому, по нашему мнению, такого рода эффекты в монослоях Ленгмюра с большей вероятностью можно наблюдать, используя в качестве объектов конформационно гибкие макроциклы.

Обращает на себя внимание тот факт, что иммобилизация макроциклического полиамина на межфазной границе позволяет выявить наличие "рН-окон" с четкими границами, в которых происходит селективное распознавание того или иного иона. Специфическое связывание ионов Cu^{2+} соответствует диапазону $4.2 < \text{pH} < 7.6$; ионов Ni^{2+} – при $\text{pH} \leq 4.2$. Существование таких рН-областей чувствительности характерно именно для природных рецепторов [8], что делает монослой гибких макроциклических полиаминов весьма привлекательными объектами не только для разработки управляемых сенсорных элементов, но и для создания моделей биосистем.

Таким образом, способность дицетилциклена к избирательному распознаванию ионов переходных металлов в тонкой пленке на поверхности жидкости жестко связана с конформационным и зарядовым состоянием как самого лиганда, так и образующегося комплекса. Высокая чувствительность монослоя дицетилциклена к сдвигам рН субфазы, позволившая установить эффект инверсии селективности на примере ионов никеля и меди,

открывает перспективы использования этого простого и эффективного способа для управления избирательным связыванием в системе с иммобилизованным цикленом. Совокупность полученных результатов для монослоев дицетилциклена дает основания считать их новыми перспективными объектами для сенсорики и моделирования процессов распознавания в биосистемах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flink S., van Veggel F.C.J.M., Reinhoudt D.N. // *Adv. Mater.*, 2000. V. 12. P. 1315.
2. Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K. et al. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 1103.
3. Ariga K., Kunitake T. // *Acc. Chem. Res.* 1998. V. 31. P. 371.
4. Lindoy L.F. // *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
5. Reichenbach-Klinke R., Konig B. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002. P. 121.
6. Aoki S., Kimura E. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 4542.
7. Voet D., Voet J.G., Pratt C.W. // *Fundamentals of Biochemistry*. N.Y.: Wiley, 1999.
8. Lyndsey M.G., Douglas Ph. // *Chem. Soc. Rev.* 2001. V. 30. P. 287.
9. Kalinina M.A., Raitman O.A., Selector S.L. et al. // *IEEE Sens. Jour.* 2006. V. 6. P. 450.
10. Калинина М.А., Арсланов В.В., Царькова Л.А., Рахнянская А.А. // *Коллоидн. журн.* 2000. Т. 62. № 5. С. 610.
11. Калинина М.А., Арсланов В.В. // Там же. 2002. Т. 64. № 1. С. 56.
12. Kalinina M.A., Arslanov V.V., Zheludeva S.I., Terechenko E.Yu. // *Thin Solid Films.* 2005. V. 472. № 1–2. P. 232.
13. Chartres J.D., Lindoy L.F., Meehan G.V. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 216–217. P. 249.
14. Hancock R., Maumela H., De Sousa A. // *Ibid.* 1996. V. 148. P. 315.
15. Mertesdorf C., Ringsdorf H. // *Liquid Crystals.* 1989. V. 5. № 6. P. 1757.
16. Ducharme D., Salesse C., Leblanc R.M. et al. // *Langmuir.* 1993. V. 9. № 8. P. 2145.
17. Kodama M., Kimura E., Yamaguchi S. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980. P. 2447.
18. Хураока М. // *Краун-соединения*. М.: Мир, 1986.
19. Fabrizzi L.J. // *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979. V. 12. P. 1857.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:621.315.592.4

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ
ПОВЕРХНОСТИ СИСТЕМЫ InSb–ZnTe

© 2008 г. И. А. Кировская, Е. Г. Шубенкова, О. Т. Тимошенко, Т. Н. Филатова

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 28.04.2007 г.

Исследованы кислотно-основные свойства и химический состав поверхности твердых растворов и бинарных компонентов системы InSb–ZnTe методами гидролитической адсорбции, неводного кондуктометрического титрования, механохимии, ИК- и масс-спектрологии. Определены сила, природа, концентрация кислотных центров, изменение последней при экспонировании в СО и изменении состава системы. Установлен механизм кислотно-основных взаимодействий. Химический состав поверхности компонентов системы, экспонированных на воздухе, представлен адсорбированными молекулами H₂O, группами OH⁻, углеводородными и углекислородными соединениями и продуктами окисления поверхностных атомов. Установлено, что после термической вакуумной обработки состав поверхности приближается к стехиометрическому.

В настоящее время при интенсивном развитии новых областей техники все больший интерес проявляется к многокомпонентным полупроводниковым системам как еще далеко не познанному и, тем более, далеко не использованному потенциалу для создания требуемых материалов.

Представителем таких систем является система InSb–ZnTe, бинарные компоненты которой (InSb, ZnTe) к началу данной работы уже нашли применение в опто-, микроэлектронике, полупроводниковом катализе. Четверные компоненты системы – твердые растворы, сочетающие как свойства бинарных компонентов, так и собственные, включают в себе еще большие функциональные возможности. Однако для их использования необходимы не только получение и аттестация твердых растворов, но и знания физико-химических свойств реальной поверхности (химического состава, кислотно-основных, адсорбционных и др.). В соответствии с выше сказанным в работе анализируются результаты исследования кислотно-основного и химического состояния поверхности твердых растворов (InSb)_x(ZnTe)_{1-x} в сравнении с бинарными компонентами (InSb, ZnTe).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являлись порошки и пленки InSb, ZnTe и их твердых растворов, содержащих до 20 мол. % ZnTe. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, превышающих температуру плавления легкоплавкого компонента (InSb) [1], пленки твердых

растворов и бинарных компонентов – дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298 \text{ К}$, $p = 1.33 \times 10^{-3} \text{ Па}$) на различные подложки (стекло, монокристаллы КВг, электродные площадки пьезокварцевых резонаторов) с последующим отжигом в парах сырьевого материала в отработанном режиме [2, 3]. Толщину пленок определяли, исходя из условий напыления, интерферометрически и по изменению частоты пьезокварцевого резонатора [4]. О структуре пленок, как и о завершении синтеза твердых растворов, судили по результатам рентгенографического анализа, которые использовали и для аттестации полученных твердых растворов, наряду с результатами ИК-спектроскопических (определение ширины запрещенной зоны), КР-спектроскопических, масс-спектрометрических (оценка стехиометрического состава), электрофизических исследований. Рентгенографический анализ осуществляли на дифрактометре Дрон-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении; электропроводность – четырехзондовым методом Ван-дер-Пау [5], нанося пленочные образцы на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [6].

Кислотно-основные свойства и химический состав поверхности изучали методами гидролитической адсорбции (определение рН-изоэлектрического состояния), механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектрологии, лазерной масс-спектрометрии [4, 7].

Воспроизводимость и точность экспериментальных результатов проверяли на основе параллельных измерений с использованием методов математической статистики и обработки результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных численных значений, рас-

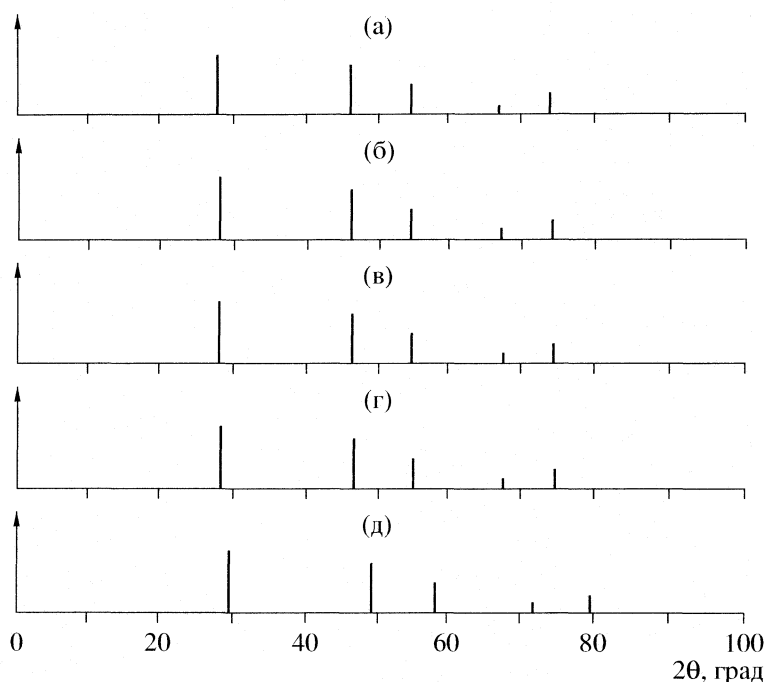


Рис. 1. Схемы рентгенограмм компонентов системы InSb–ZnTe, содержащих 0 (а), 5 (б), 10 (в), 20 (г), 100 (д) мол. % ZnTe.

чет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat 2, Microsoft Excel Origin.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аттестация твердых растворов системы InSb–ZnTe

Результаты рентгенографических, ИК- и КР-спектроскопических, электрофизических исследований, позволившие получить новую информацию о физико-химических свойствах системы InSb–ZnTe, в свою очередь, свидетельствуют об образовании в ней (при указанных составах) твердых растворов замещения (рис. 1–3).

Так, по результатам рентгенографических исследований линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе (рис. 1); зависимости значений параметра решетки (a), межплоскостного расстояния (d_{hkl}), рентгеновской плотности (ρ_r) от состава близки к линейным (рис. 2). Обращает также на себя внимание отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, и размытости основных линий. Это говорит о полном завершении синтеза твердых растворов, а положение и распределение по интенсивности основных линий – об обладании всеми компонентами системы (InSb, ZnTe, $(\text{InSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$) кубической структурой сфалерита.

Найденные на основе ИК-спектроскопических исследований (по пересечению касательной к краю поглощения с осью $h\nu$ [8]) величины оптической ширины запрещенной зоны (ΔE_g) в ряду InSb \rightarrow $(\text{InSb})_{0.95}(\text{ZnTe})_{0.05}$ \rightarrow $(\text{InSb})_{0.9}(\text{ZnTe})_{0.1}$ составляют соответственно 0.21, 0.28, 0.37 эВ, т.е. с составом изменяются практически линейно (рис. 2, 3). (Использование результатов определения оптической ширины запрещенной зоны методом ИКС для аттестации твердых растворов замещения основывается на существующей корреляционной связи между спектральными кривыми пропускания и составом твердого раствора [9].)

Нарастанию ширины запрещенной зоны с увеличением в системе InSb–ZnTe содержания ZnTe отвечает плавное уменьшение удельной электропроводности (рис. 2), что является следствием попарного замещения атомов с образованием нейтральных катион-анионных (донорно-акцепторных), равномерно распределенных комплексов [10, 11], т.е. твердых растворов замещения.

При анализе спектров комбинационного рассеяния компонентов системы InSb–ZnTe (рис. 3) выявлено изменение относительной интенсивности, уширение пиков излучения и их смещение с увеличением содержания ZnTe, что является следствием изменения координационного окружения атомов исходных бинарных компонентов, ширины запрещенной зоны и, в согласии с вышесказанным, об образовании твердых растворов замещения [1, 12].

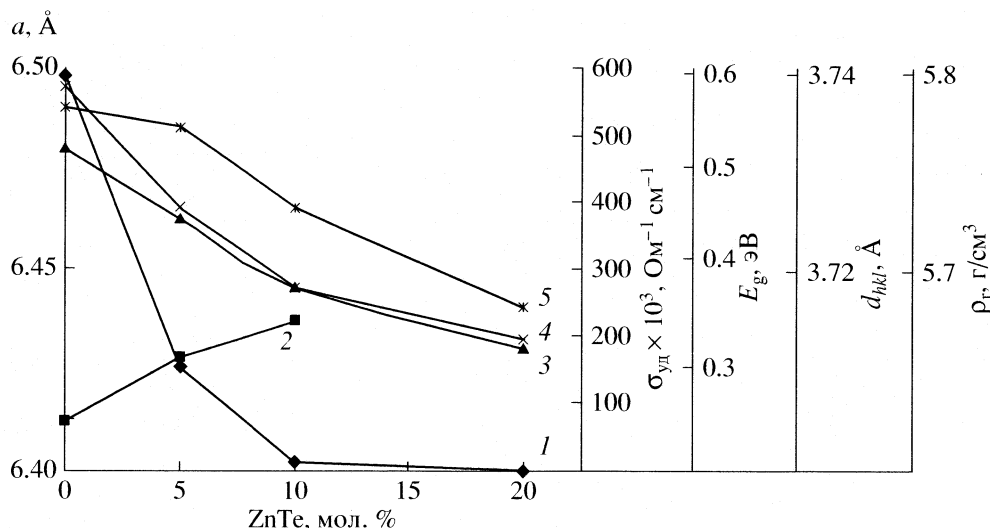


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности (1), оптической ширины запрещенной зоны (2), параметра решетки (3), рентгеновской плотности (4) и межплоскостного расстояния (5) от состава системы InSb–ZnTe.

Так, в спектрах твердых растворов появляется узкий пик ($\Delta\nu = 81\text{--}84\text{ см}^{-1}$, $E = 0.01\text{ эВ}$), интенсивность которого изменяется при увеличении содержания ZnTe. Появление такого пика обусловлено возникновением внутри запрещенной зоны, в результате замещения атомов, дискретных примесных уровней, между которыми происходят электронные переходы, типичные для переходных металлов в расплавах и твердых растворах [13]. Кроме того, в спектрах твердых растворов, как и в спектре антимонида индия, присутствует пик, имеющий отношение к переходам зона проводимости – валентная зона (межзонная рекомбинация) в интервале частот $2000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Но здесь он более ярко выражен, а положение его максимума с увеличением содержания ZnTe смещается в сторону больших частот.

Подтверждением образования твердых растворов является также наблюдаемый эффект люминесценции в антистоксовской области при введении ZnTe в InSb. Люминесценция обусловлена отмеченными выше межзонными переходами и возникновением в запрещенной зоне в процессе легирования антимонида индия примесных уровней. Рассчитанные на основе КР-спектров средние энергии, соответствующие межзонным переходам, характеризующим ширину запрещенной зоны, для InSb, $(\text{InSb})_{0.95}(\text{ZnTe})_{0.05}$, $(\text{InSb})_{0.90}(\text{ZnTe})_{0.10}$ составляют 0.22, 0.30, 0.38 эВ и находятся в хорошем согласии с результатами определения ширины запрещенной зоны на основе ИК-спектроскопических исследований: для указанных компонентов она равна 0.21, 0.28, 0.37 эВ.

Сравнение КР-спектров бинарных компонентов и твердых растворов со спектрами механических смесей аналогичного с последними состава позволило сделать принципиально важный вы-

вод: формирование твердых растворов в системе InSb–ZnTe происходит уже на стадии механохимической активации и окончательно завершается при термической обработке.

Определенные методом лазерной масс-спектрометрии составы пленочных образцов, отожженных в парах сырьевого материала при $T = 550\text{--}570\text{ К}$, отвечают стехиометрическим и соответствуют формулам $\text{ZnTe}_{1.04}$, $\text{InSb}_{1.05}$, $0.952\text{ InSb}_{1.05} - 0.048\text{ ZnTe}_{1.04}$.

Кислотно-основные свойства поверхности компонентов системы InSb–ZnTe

Определение водородного показателя изоэлектрического состояния ($\text{pH}_{\text{изо}}$). Как видно из рис. 4, значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ исследуемых образцов, экспонированных на воздухе, изменяются в ряду $\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x} \rightarrow \text{ZnTe}$ от 6.46 (для InSb) до 7.69 (для ZnTe) с ростом мольной доли ZnTe и проходят через минимум ($\text{pH}_{\text{изо}} = 6.15$) при 5 мол. % ZnTe. То есть наблюдается переход от слабокислых к слабоосновным свойствам поверхности.

Нелинейное, но плавное изменение (нарастание) $\text{pH}_{\text{изо}}$ с составом (рис. 4) является дополнительным подтверждением образования в системе InSb–ZnTe твердых растворов замещения.

Характер концентрационной зависимости $\text{pH}_{\text{изо}}$ сохраняется и после экспонирования компонентов системы в атмосфере CO. При этом значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ смещаются в щелочную область. Такое поведение водородного показателя, как уже отмечалось [3], связано с электронной структурой и двойственной функцией молекул CO [14]: взаимодействие неподеленных электронных пар CO и

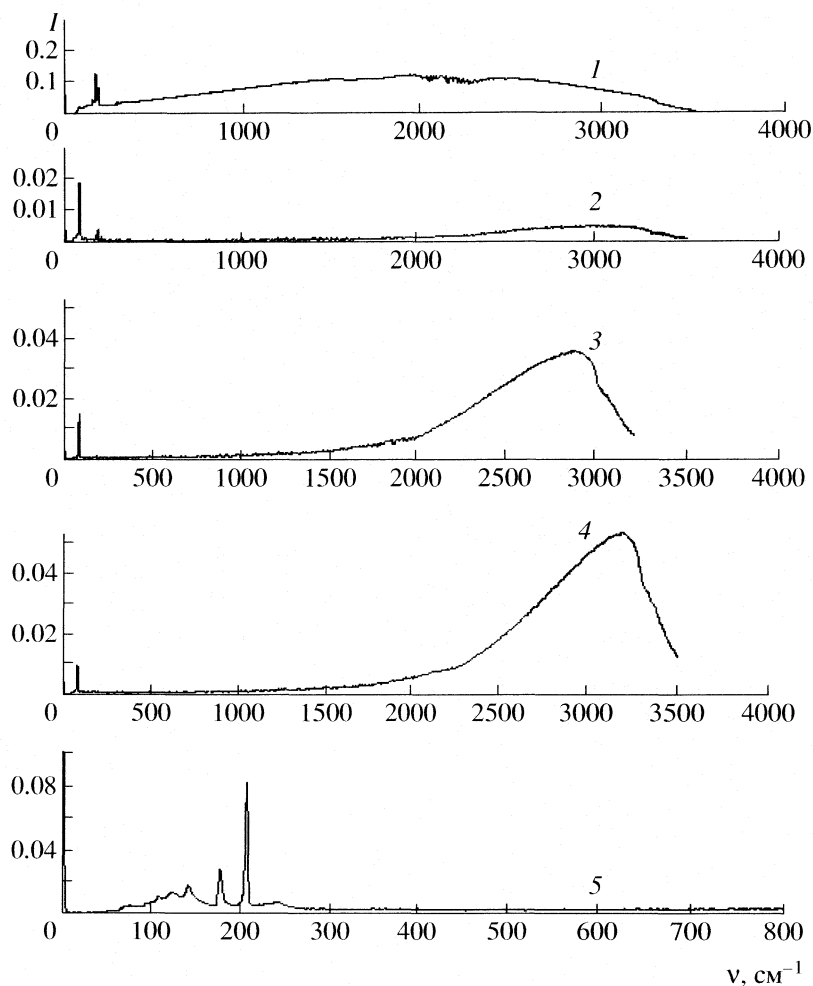


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния компонентов системы InSb–ZnTe: 1 – InSb, 2 – механическая смесь, содержащая 5 мол. % ZnTe, 3 – твердый раствор $(\text{InSb})_{0.95}(\text{ZnTe})_{0.05}$, 4 – твердый раствор $(\text{InSb})_{0.90}(\text{ZnTe})_{0.10}$, 5 – ZnTe.

свободных орбиталей координационно-ненасыщенных атомов (в частности, In, Zn) обуславливает частичное гашение льюисовских кислотных центров и соответственно увеличение значений $\text{pH}_{\text{изо}}$.

Неводное кондуктометрическое титрование. Результаты этих исследований, позволившие подтвердить природу, определить концентрацию кислотных центров, оценить их изменение под воздействием CO, представлены на рис. 5 и в таблице.

Как видно из рис. 5, дифференциальные кривые кондуктометрического титрования исследуемых образцов, экспонированных на воздухе, содержат по три пика, указывая на существование на поверхности трех типов кислотных центров. Ответственными за них должны выступать координационно-ненасыщенные атомы (In, Zn) и молекулы воды группы OH^- [14].

Экспонирование образцов в атмосфере CO сопровождается исчезновением первого пика (таблица) и снижением общей концентрации кислотных центров – наибольшим при $x_{\text{ZnTe}} = 0.05$. Эти

факты укладываются в схему предложенного в [14] механизма адсорбции оксида углерода на алмазоподобных полупроводниках: при контакте с поверхностью CO будет взаимодействовать преимущественно с льюисовскими кислотными центрами и лишь частично – с бренстедовскими.

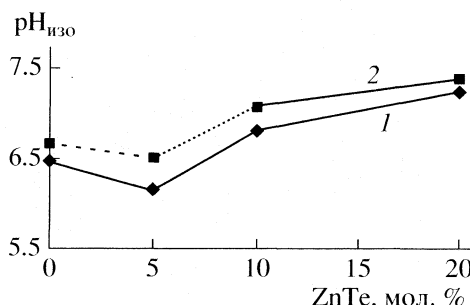


Рис. 4. Концентрационные зависимости $\text{pH}_{\text{изо}}$ изоэлектрического состояния поверхности компонентов системы InSb–ZnTe, экспонированных в атмосфере оксида углерода (1) и на воздухе (2).

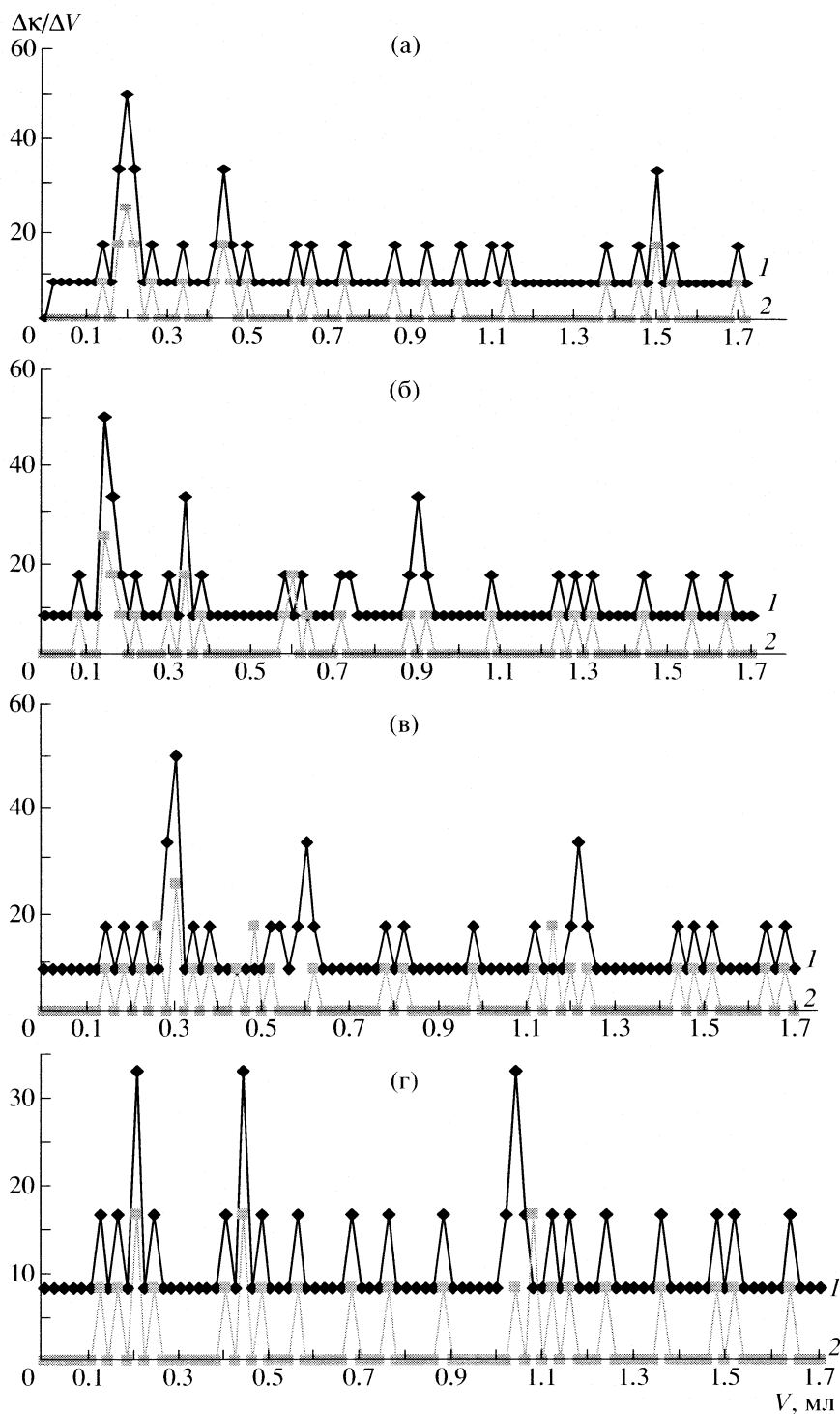


Рис. 5. Дифференциальные кривые кондуктометрического титрования компонентов системы InSb–ZnTe, экспонированных на воздухе (1) и в атмосфере CO (2): $x_{\text{ZnTe}} = 0$ (а), 0,05 (б), 0,10 (в), 1,0 (г).

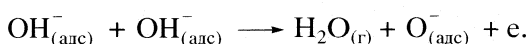
По убыванию концентрации кислотных центров, соответствующих первому пику дифференциальных кривых кондуктометрического титрования (таблица) компоненты системы InSb–ZnTe располагаются в последовательности $\text{InSb}_{0,95}\text{ZnTe}_{0,05} >$

$> \text{InSb}_{0,90}\text{ZnTe}_{0,10} > \text{InSb}_{0,80}\text{ZnTe}_{0,20} \geq \text{InSb} \approx \text{ZnTe}$. Отсюда с учетом сказанного о природе кислотных центров и механизме адсорбции CO наибольшей концентрацией центров Льюиса обладает поверхность твердого раствора $(\text{InSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05}$.

Механохимические исследования, позволившие проследить за поведением свежесформированной поверхности в различных средах (воде, ацетоне, изопропиловом спирте), дали дополнительные сведения о силе и природе кислотно-основных центров, о механизме кислотно-основных взаимодействий.

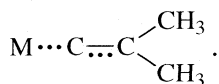
При измельчении в воде крупнодисперсных порошков бинарных соединений (InSb, ZnTe) и твердых растворов системы InSb–ZnTe наблюдается подкисление среды (уменьшение pH) (рис. 6), что согласуется с наличием в ИК-спектрах водных растворов диспергированных образцов полос поглощения ионов SbO_4^{3-} и SeO_4^{2-} .

Последние, как показано в [4], имеют поверхностное происхождение: химически адсорбированные молекулы воды десорбируются по схеме [6]



Частицы H^+ и OH^- взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами Sb и Te, находящимися на вновь созданной поверхности, с образованием кислот H_3SbO_4 и H_2TeO_4 , которые в процессе механохимического воздействия переходят в раствор. Незначительное увеличение pH среды в конце механического воздействия на твердые растворы можно связать с гидролизом ионов SbO_4^{3-} и TeO_3^{2-} , являющихся остатками слабых кислот.

Диспергирование компонентов системы InSb–ZnTe в ацетоне также сопровождается подкислением среды. Этому факту находим следующее объяснение в [4, 15]. На образующейся новой поверхности имеются атомы с выраженной координационной ненасыщенностью, с которыми ацетон вступает в донорно-акцепторную связь



Диссоциативно десорбирующаяся с поверхности при механохимическом воздействии вода, более сильная кислота, чем ацетон, подкисляет среду. Это подтверждают и ИК-спектры систем “диспергируемый полупроводник – ацетон”, содержащие полосы поглощения $1690\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ и $3680\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, отвечающие соответственно адсорбированному ацетону и десорбированной воде.

Обращает на себя внимание одинаковая последовательность в расположении компонентов системы InSb–ZnTe по уменьшению pH среды при диспергировании их в ацетоне (рис. 6) и по концентрации кислотных центров, соответствующей

Значения концентрации кислотных центров компонентов системы InSb–ZnTe, соответствующие пикам дифференциальной кривой кондуктометрического титрования ($c \times 10^4$, г-экв/г)

| ZnTe, мол. доля | Экспонирование на воздухе | | | Экспонирование в атмосфере CO (12 ч) | |
|-----------------|---------------------------|-------|-------|--------------------------------------|-------|
| | пик 1 | пик 2 | пик 3 | пик 2 | пик 3 |
| 0 | 2.99 | 6.97 | 24.57 | 7.14 | 24.28 |
| 0.05 | 4.98 | 9.96 | 19.26 | 10.0 | 19.04 |
| 0.10 | 3.32 | 7.3 | 17.26 | 6.67 | 16.66 |
| 0.20 | 3.15 | 6.97 | 16.93 | 6.67 | 16.18 |
| 1.0 | 2.99 | 5.64 | 14.94 | 4.76 | 14.28 |

Примечание. При экспонировании в атмосфере CO наблюдается исчезновение первого пика.

третьему пику на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования (таблица):

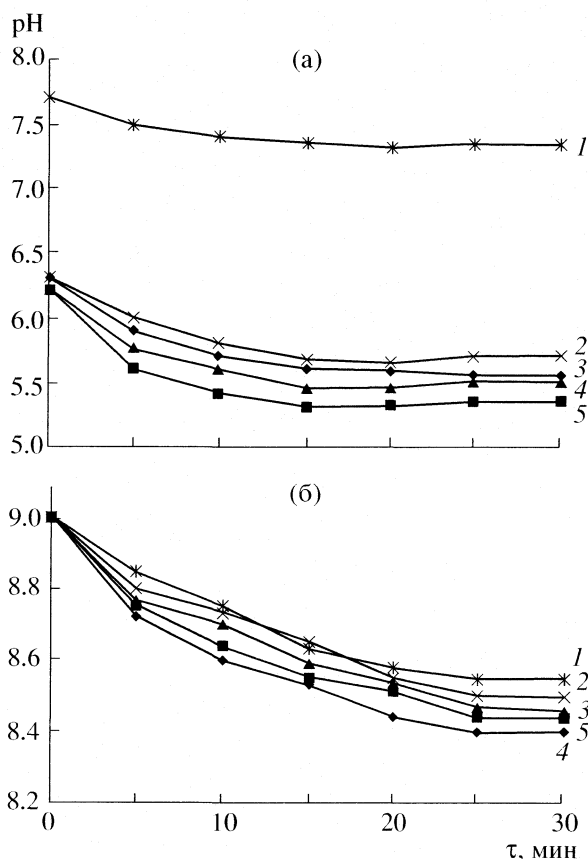
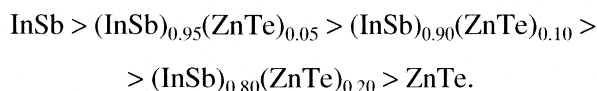


Рис. 6. Кинетические изотермы диспергирования в воде (а) и ацетоне (б) крупнодисперсных порошков компонентов системы InSb–ZnTe: $x_{\text{ZnTe}} = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4), 1.0 (5).

Исходя из изложенного объяснения причины подкисления среды при диспергировании компонентов в ацетоне, логично считать ответственными за третий пик на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования адсорбированные молекулы воды и тогда за второй пик – поверхностные гидроксильные группы [16].

Диспергирование исследуемых компонентов в изопропиловом спирте сопровождается появлением в ИК-спектрах систем “диспергируемый полупроводник – изопропиловый спирт” полосы поглощения с максимумом при 1650 см^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям ОН-групп образующейся при разложении *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ воды и одновременно уменьшением интенсивности полосы поглощения в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям ОН-групп *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Неодинаковая интенсивность полосы 1650 см^{-1} в ИК-спектрах свидетельствует о неодинаковой относительной каталитической активности компонентов системы $\text{InSb}\text{--}\text{ZnTe}$ и соответственно о неодинаковой силе и концентрации кислотных центров, ответственных за каталитическую реакцию, протекающую в данном случае по кислотно-основному механизму [17]. По уменьшению каталитической активности компоненты располагаются в последовательности: $(\text{InSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05} > (\text{InSb})_{0,90}(\text{ZnTe})_{0,10} > (\text{InSb})_{0,80}(\text{ZnTe})_{0,20} \approx \text{ZnTe}$. В такой же последовательности они располагаются и по концентрации кислотных центров, рассчитанных по первому пику на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования. Учитывая донорно-акцепторный механизм адсорбции изопропилового спирта с участием координационно-ненасыщенных атомов [17], отмеченный факт подтверждает сделанное заключение о принадлежности названных кислотных центров к льюисовскому типу.

Химический состав поверхности компонентов системы $\text{InSe}\text{--}\text{ZnTe}$

Согласно ИК-, масс-спектроскопическим, механохимическим исследованиям, поверхность компонентов системы $\text{InSb}\text{--}\text{ZnTe}$, экспонированных на воздухе, содержит преимущественно адсорбированные молекулы H_2O , группы OH^- , углеводородные, углекислородные соединения и продукты окисления поверхностных атомов.

После вакуумной термической обработки (в соответствующих режимах) поверхность освобождается от адсорбированных примесей, в значительной степени от оксидной фазы, и ее состав приближается к стехиометрическому [3, 18].

Проведено сопоставление кислотно-основных свойств поверхности компонентов изученной системы $\text{InSb}\text{--}\text{ZnTe}$ и компонентов систем $\text{InSb}\text{--}$

CdS , $\text{InP}\text{--}\text{CdS}$ [19, 20]. Обнаружены интересные зависимости свойств от природы и относительно-го вклада исходных бинарных соединений как типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, так и типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, что является предметом дальнейшего обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.
2. Тонкие пленки антимонида индия. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
3. Кировская И.А., Азарова О.П. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1663.
4. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
5. Кировская И.А. Физико-химия поверхности твердого тела. Электронные процессы. Омск: ОмПИ, 1993. 36 с.
6. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.
7. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
8. Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 135.
9. Беляев А.П., Рубец В.П., Калинин И.П. // Там же. 1999. Т. 35. № 5. С. 548.
10. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 320 с.
11. Скоробогатова Л.А., Хабаров Э.Н. // Физика полупроводников. 1974. Вып. 2. С. 401.
12. Питер Ю., Мануэль Кардона. Основы физики полупроводников. М.: Физматлит, 2002. 560 с.
13. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. С. 353.
14. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
15. Кировская И.А. Кинетика химических реакций. Химическое равновесие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006. 207 с.
16. Крешков А.П., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.
17. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. 272 с.
18. Кировская И.А., Шубенкова Е.Г. // Омский науч. вестн. Омск, 2005. Вып. 2. С. 53.
19. Кировская И.А., Тимошенко О.Т. // Докл. АН ВШ РФ, 2006. № 1(6). С. 69.
20. Кировская И.А., Тимошенко О.Т., Лецинский С.С. и др. // Матер. Междунар. науч. конф. “Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий”. Томск, 2006. С. 80.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 536.658

**ЭНТАЛЬПИЯ И КИНЕТИКА СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
С УЧАСТИЕМ ВОЛОКНИСТЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ ВИОН**

© 2008 г. В. Д. Копылова*, О. М. Зверев**, А. В. Астапов***, Ю. С. Перегудов***

*Российский университет кооперации, Москва

**Московский государственный областной университет

***Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: vion-info@mail.ru

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.

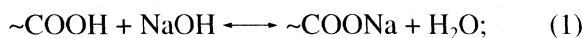
Калориметрическим и сорбционным методами определена энтальпия и изучена кинетика процессов взаимодействия кислот и щелочей со слабоионизирующими волокнистыми хемосорбентами ВИОН КН-1 и АН-1. Установлено, что независимо от исходной формы хемосорбента процесс взаимодействия с кислотами и щелочами является экзотермическим с максимальным термоэффектом в первые 10–20 мин. Показано, что процесс сорбции Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} солевой формой (Na-форма) катионита является эндотермическим и энтальпия процесса зависит от природы катионов металла и их концентрации в растворе.

Волокнистые хемосорбенты ВИОН КН-1 и АН-1 – наиболее перспективные иониты для решения конкретных практических задач кондиционирования водных и газозвудушных сред. Природа функциональных групп определяет возможность их взаимодействия с компонентами раствора не только в результате чистого ионного обмена, но и координационного или ионно-координационного и других типов взаимодействий (табл. 1).

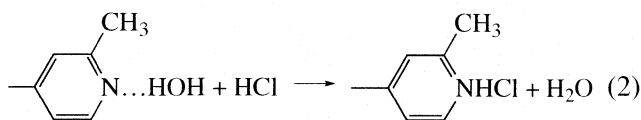
В зависимости от исходной формы хемосорбента и природы электролита при их контакте будут проходить реакции нейтрализации и ионного обмена.

Реакции нейтрализации:

а) катионит ВИОН КН-1 находится в протонированной (H^+) форме и при контакте со щелочью (NaOH) переходит в солевую форму (Na^+)



б) анионит ВИОН АН-1 находится в депротонированной (гидратной) форме, при контакте с кислотой



его функциональные группы протонируются и анионит переходит в солевую форму (Cl^-).

Реакции нейтрализации практически необратимы, и, как следствие, протонированная форма КН-1 перспективна для сорбции катионов в щелочной среде или основных газов (аммиака, аминов) из газозвудушных сред, например:

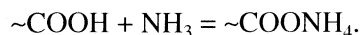
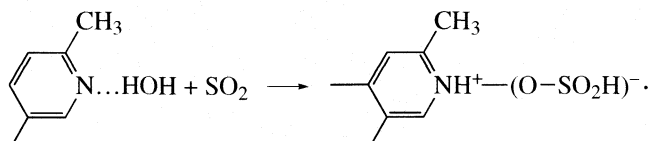


Таблица 1. Характеристики волокнистых материалов ВИОН

| ВИОН | Способ получения [1] | Функциональные группы | СОЕ, ммоль/г | pK_a | pK_b |
|------|----------------------|--|--------------|---------------|---------------|
| КН-1 | I | $-\text{COOH}$ | 4.0 | 5.8 | – |
| АН-1 | II | $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH_3 | 2.8 | – | 9.9 |

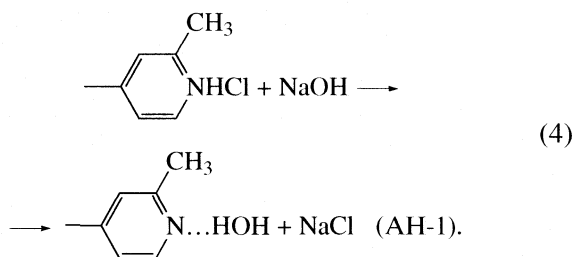
Обозначения: I – гидрирование полиакрилонитрильного волокна с последующим гидролизом нитрильных групп (катионообменное волокно), II – формование из сополимеров акрилонитрила с 5-винил-2-метилпиридином (анионообменное волокно).

Депротонированная форма АН-1 (гидратная, часть ее называют ОН⁻-формой) перспективна для сорбции кислых газов из газозвудушных сред (SO₂, HCl, оксидов NO_x и т.д.), например



Реакции ионного обмена. В этом случае возможны три варианта (хемосорбент находится в солевой форме):

а) В результате контакте солевых форм исследуемых хемосорбентов с кислотой (катионит) или щелочью (анионит) образуются слабодиссоциирующие формы, и процесс в значительной степени смещен в сторону образования Н⁺-формы КН-1 и ОН⁻-формы АН-1:



Как следствие, солевые формы КН-1 и АН-1 также могут быть использованы для сорбции из газозвудушных сред кислых газов (КН-1) и основных (АН-1), но эффективность процесса, т.е. сорбционная емкость хемосорбентов, будет значительно ниже, чем в первом случае.

б) При контакте с растворами солей, катионы которых не склонны к образованию координационных связей (катионы *s*- и частично *p*-металлов), происходит чистый ионный обмен. Реакция обратима, и эффективность процесса сорбции ионов определяется совокупностью тех факторов, от которых зависит константа ионного обмена: заряда обменивающихся ионов, радиуса гидратированных ионов.

в) При контакте с растворами солей, катионы которых склонны к образованию координационных связей (катионы *d*- и *f*-металлов), солевая форма КН-1 и гидратная форма АН-1 сорбируют их в результате ионно-координационного (КН-1) или только координационного АН-1 взаимодействия, и, как следствие, эти формы хемосорбентов являются достаточно эффективными сорбентами ионов *d*- и *f*-металлов [2].

В настоящей работе микрокалориметрическим методом изучены закономерности взаимодействия слабоионизирующих волокнистых хемосорбентов ВИОН с кислотами, щелочами и ионами *d*-металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 298 К [3]. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2%. Методика эксперимента заключалась в следующем: в калориметрический стакан из нержавеющей стали, предварительно высушенный в сушильном шкафу, помещали 50 см³ NaOH (0.1 н.), или HCl (0.1 н.), или раствор хлоридов Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, концентрацию которых изменяли от 2 до 10 ммоль/дм³ с интервалом 2 ммоль/дм³. В стеклянную лодочку, плавающую на поверхности, с навеской волокна ВИОН КН-1 или ВИОН АН-1 массой ≈0.2 г в соответствующей ионной форме вносили 5 см³ H₂O. После установки стакана в калориметр растворы в течение 24 ч термостатировались, после чего содержимое лодочки приводили в контакт с раствором в стакане.

После достижения равновесия (термоэффект уже не наблюдался) в растворе определяли концентрацию кислоты или щелочи методом нейтрализации, а концентрацию катионов металлов трилонометрическим методом и рассчитывали количество поглощенных электролитов (m_{HCl} , m_{NaOH} или m_{Me}). Зная суммарный тепловой эффект процесса взаимодействия (W), рассчитывали энтальпию процессов взаимодействия кислоты и щелочи и ионов металлов с волокнистыми хемосорбентами ВИОН (кДж/моль): $\Delta H = W/m$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термокинетика процесса взаимодействия волокнистых хемосорбентов с кислотой и щелочью отражена на рис. 1. Анализ экспериментальных данных показывает, что термоэффект процесса во всех исследованных системах является экзотермическим (рис. 1) и складывается из ряда параллельно протекающих реакций: собственно химической реакции реагента с функциональными группами сорбента ($\Delta H_{\text{хим.взаим}}$); частичной или полной дегидратации взаимодействующих групп или ионов ($\Delta H_{\text{дегидр}}$); гидратации вновь образующихся ионов ($\Delta H_{\text{гидр}}$). Эти процессы проводят к изменению объема волокна, т.е. происходит изменение конформационного набора полимерных цепей хемосорбента ($\Delta H_{\text{конф}}$), которое сопровождается определенным термоэффектом. Процессы химического взаимодействия и гидратации проходят, как правило, с выделением тепла, а дегидратация и изменение конформационного набора полимерных цепей – эндотермические процессы, т.е. суммарный тепловой эффект процес-

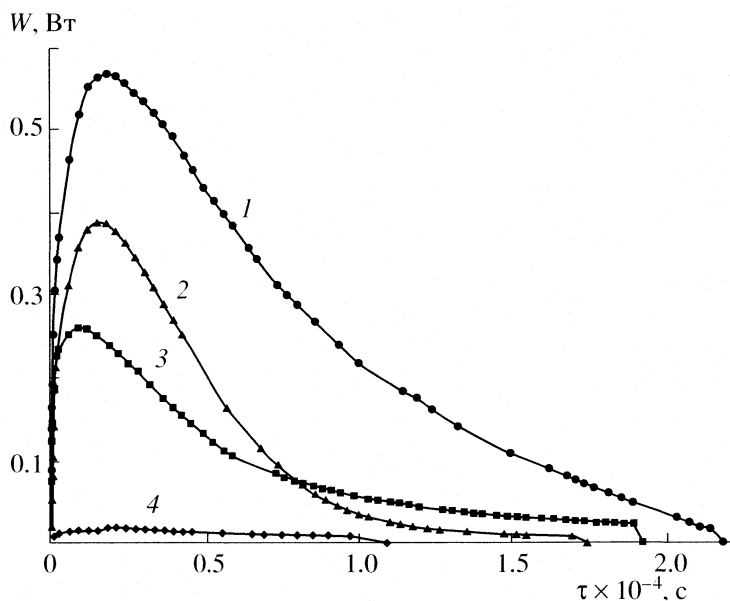


Рис. 1. Кинетические кривые процессов взаимодействия хемосорбентов ВИОН КН-1 (1, 3) и АН-1 (2, 4) с кислотой (2, 3) и щелочью (1, 4).

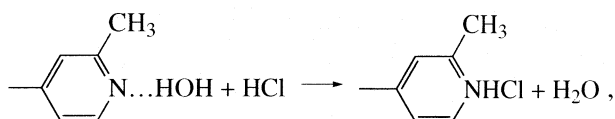
сов на волокнистых хемосорбентах описывается уравнением [4]:

$$\Delta H_{\text{процесса}} = \Delta H_{\text{хим.взаим}} + \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{дегидр}} + \Delta H_{\text{конф}}$$

Из приведенных экспериментальных данных следует, что наибольший термоэффект характерен для взаимодействий неионизированных (или слабоионизированных) форм катионита КН-1 со щелочью



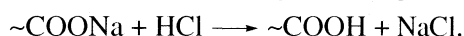
и АН-1 с кислотой,



т.е. в системах, где проходят реакции нейтрализации (соответственно кривые 1 и 2 на рис. 1).

Значительно меньше тепловой эффект выражен для процессов взаимодействия ионизированных (солевых) форм (КН-1 – Na-форма и АН-1 – Cl-форма) соответственно с кислотой и щелочью (кривые 3 и 4 на рис. 1).

Минимальное тепловыделение ($\Delta H = -0.95$ кДж/моль) характерно для процесса



Это, вероятно, связано с большим теплопоглощением, которое обусловлено изменением конформационного набора волокна при переходе Na-формы в H-форму (набухаемость при этом уменьшается в 1.5–2 раза), а также дегидратацией H^+ -ионов ($\Delta H_{\text{дег}} = +460$ кДж/моль) [5]. Теплопоглощение в

значительной степени снижает экзотермичность процесса присоединения H^+ -ионов к $\sim\text{COO}^-$ -группам волокна. Реакция нейтрализации карбоксильных групп КН-1 щелочью $\sim\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \sim\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ сопровождается значительным термоэффектом ($\Delta H = -41.65$ кДж/моль). Реакция взаимодействия Cl-формы АН-1 с гидроксидом натрия сопровождается определенным тепловым эффектом ($\Delta H = -2.48$ кДж/моль), который в 7 раз меньше, чем при прохождении реакции нейтрализации ($\Delta H = -17.34$ кДж/моль).

Для всех исследованных систем интенсивность термоэффекта максимальна в начальный период с максимумом в интервале 10–30 мин, а затем монотонно снижается, достигая минимума через 180–320 мин. Скоростью определяющей стадии является диффузия, о чем свидетельствуют кинетические кривые при прерывании процесса: после прерывания процесса скорость взаимодействия возрастает. Определить тип диффузионной кинетики по термокинетическим кривым не представляется возможным, поскольку формальные критерии внутридиффузионной кинетики (прямолинейная зависимость степени тепловыделения F от $\sqrt{\tau}$) и внешнедиффузионной кинетики (прямолинейная зависимость степени тепловыделения F от $\ln(1 - F)$) не соблюдаются, где $F = Q\tau/Q_{\text{равн}}$ ($Q\tau$ – термоэффект ко времени τ , $Q_{\text{равн}}$ – термоэффект процесса до установления равновесия $\tau_{\text{равн}}$).

Сравнение скорости установления равновесия процессов сорбции и десорбции на волокнистых хемосорбентах ВИОН КН-1 и АН-1 и их зерни-

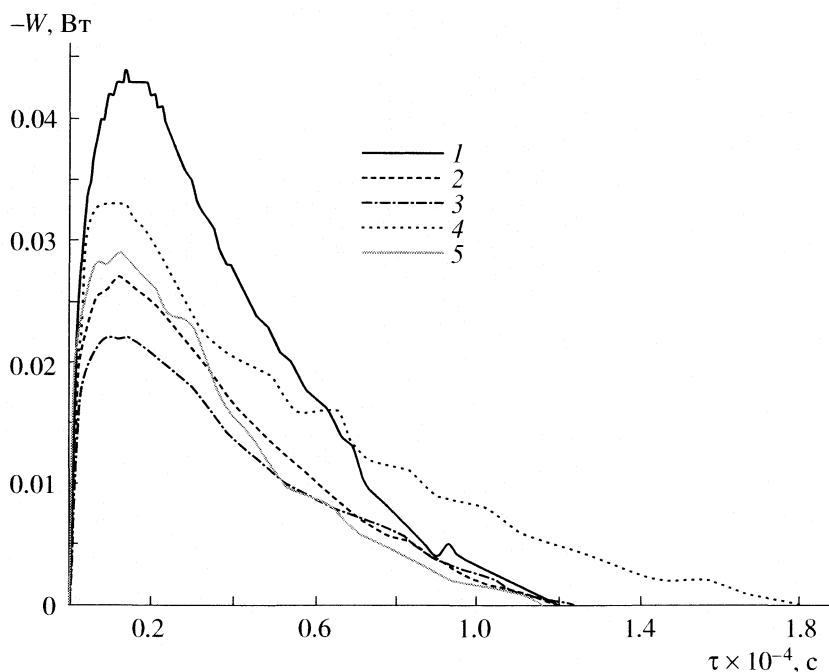


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов *d*-металлов: Zn(II) – 1, Ni(II) – 2, Co(II) – 3, Cd(II) – 4, Cu(II) – 5 волокном ВИОН КН-1. Концентрация Zn(II) – 5 ммоль/дм³, остальных металлов – 6 ммоль/дм³.

стых аналогах (КБ-4 и АН-25 соответственно) показывают, что они значительно выше у ВИОН [3].

Процесс сорбции ионов металлов Na-формой ВИОН КН-1 является эндотермическим и зависит от природы ионов металла (рис. 2) и их концентрации в растворе (рис. 3). Для всех систем интенсивность теплопоглощения максимальна в

первые 10–15 мин, и до 80% теплопоглощения приходится на первые два часа.

На рис. 2 представлены термокинетические кривые процессов сорбции ионов Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ Na-формой ВИОН КН-1 при концентрации катионов в растворе 6 ммоль/дм³. Процесс сорбции указанных ионов карбоксилсодержащим волокном происходит в результате ионно-координационного взаимодействия с функциональными группами волокна с образованием структур, включающих одну или две карбоксильные группы хемосорбента. Как показано ранее на примере зернистых карбоксилсодержащих хемосорбентов [6], состав координационного центра зависит от соотношения концентраций координационно-активных групп хемосорбента и ионов металла.

В зависимости от соотношения концентрации координационно-активных групп КН-1 (~COO⁻Na⁺) и ионов металла [Me²⁺] в системе могут образовываться координационные центры, включающие одну или две ~COO⁻-группы. При соотношении [~COO⁻] : [Me²⁺] ≤ 5 образуются координационные центры, в состав которых входит одна ~COO⁻-группа (координационные центры I типа):

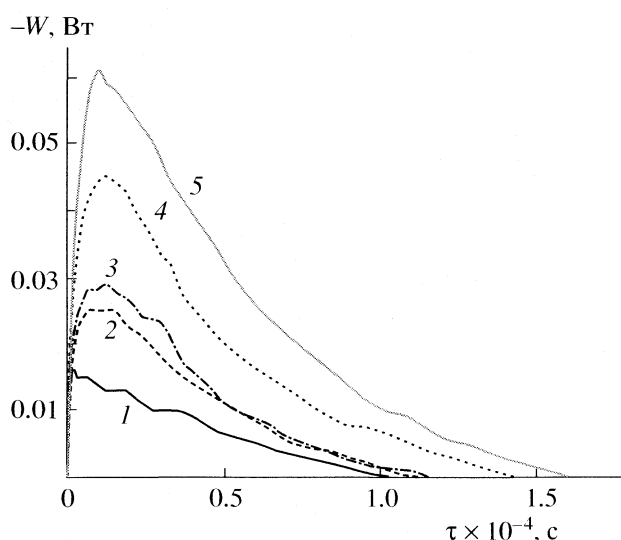
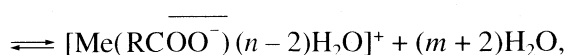
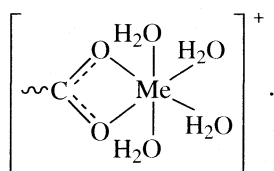


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции катионов Cu(II) ВИОН КН-1 из растворов различных концентраций: 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 ммоль/дм³ (5).

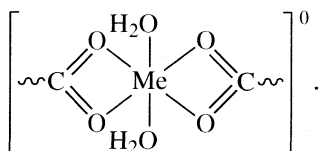
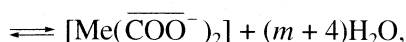
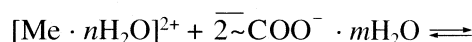
Таблица 2. Энтальпия и скорость процессов ионного обмена на ВИОН КН-1 и АН-1

| ВИОН | Ион | Реагент | Процесс | СЕ, ммоль/г | $-\Delta H$ кДж/моль | $\tau_1 \times 10^{-2}$, с | $\tau_2 \times 10^{-2}$, с |
|------|-----|---------|---------|-------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| КН-1 | H | NaOH | (1) | 3.45 | 41.65 | 18 | 228 |
| АН-1 | OH | HCl | (2) | 2.06 | 17.34 | 15 | 174 |
| КН-1 | Na | HCl | (3) | 2.2 | 0.85 | – | 108 |
| АН-1 | Cl | NaOH | (4) | 2.26 | 2.48 | 10 | 198 |

Обозначения: ион – противоион функциональной группы, τ_1 – время максимального тепловыделения, τ_2 – время наблюдаемого термоэффекта. Концентрация NaOH и HCl – 0.1 моль/дм³.



При соотношении $[\sim\text{COO}^-] : [\text{Me}^{2+}] \geq 5$; образуются координационные центры II типа, включающие две карбоксильные группы:



Для всех исследованных систем процесс сорбции ионов переходных металлов ВИОН КН-1 является эндотермическим ($\Delta H > 0$) и коррелирует с аналогичными процессами с участием карбоксильного катионита КБ-4 [4, 5].

Энтальпия процессов сорбции гидратированных ионов переходных металлов определяется энтальпией образования ионно-координационных связей ионов металлов с $\sim\text{COO}^-$ -группами волокна. Этот процесс экзотермический ($-\Delta H_{\text{х.св}}$). Наряду с этим процесс сопровождается энергетическими затратами системы, связанными с дегидратацией $\sim\text{COO}^-$ -групп волокна ($\Delta H_{\text{дег.}\text{COO}^-}$) и ионов металла ($\Delta H_{\text{дег.}\text{Me}}$), т.е.

$$\Delta H_{\text{сорб}} = \Delta H_{\text{х.св}} + \Delta H_{\text{дег.}\text{COO}^-} + \Delta H_{\text{дег.}\text{Me}}$$

При образовании координационных центров типа II в энтальпию процесса вносят свой вклад и затраты системы, связанные с изменением конформационного набора полимерных волокон сорбента для образования координационных центров, диктуемых электронной конфигурацией ионов пе-

редного металла, а также с изменением объема волокна ($\Delta H_{\text{конф}}$):

$$\Delta H_{\text{сорб}} = \Delta H_{\text{х.св}} + \Delta H_{\text{дег.}\text{COO}^-} + \Delta H_{\text{дег.}\text{Me}^{2+}} + \Delta H_{\text{конф}}$$

Эндотермичность процесса показывает, что в исследованных системах энергетические затраты системы превышают тепловой эффект химической реакции образования ионно-координационной связи ионов металла с $\sim\text{COO}^-$ -группами хемосорбента КН-1 (табл. 3).

На рис. 3 представлены кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} Na-формой ВИОН КН-1. Аналогичные кривые получены и для других катионов. Из экспериментальных данных следует, что с увеличением концентрации ионов металла термоэффект возрастает (эндотермичность про-

Таблица 3. Энтальпия и кинетика сорбции ионов 3d-металлов ВИОН КН-1

| Ионы | $c_{\text{Me}^{2+}}$, ммоль/дм ³ | ΔH , кДж/моль | τ , с | τ_{max} , с |
|------------------|--|-----------------------|------------|-------------------------|
| Cu^{2+} | 2 | 8.23 | 10300 | 120 |
| | 10 | 9.61 | 16100 | 900 |
| Zn^{2+} | 2.5 | 7.64 | 7200 | 1020 |
| | 10 | 14.20 | 16800 | 1080 |
| Cd^{2+} | 2.5 | 6.77 | 8900 | 840 |
| | 10 | 12.51 | 14200 | 1900 |
| Co^{2+} | 2.5 | 5.77 | 7000 | 360 |
| | 10 | 10.32 | 14500 | 900 |
| Ni^{2+} | 2.5 | 3.23 | 6900 | 1600 |
| | 10 | 6.50 | 13200 | 1400 |

Обозначения: $c_{\text{Me}^{2+}}$ – исходная концентрация ионов Me^{2+} , τ – время завершения процесса, τ_{max} – время максимального теплового эффекта.

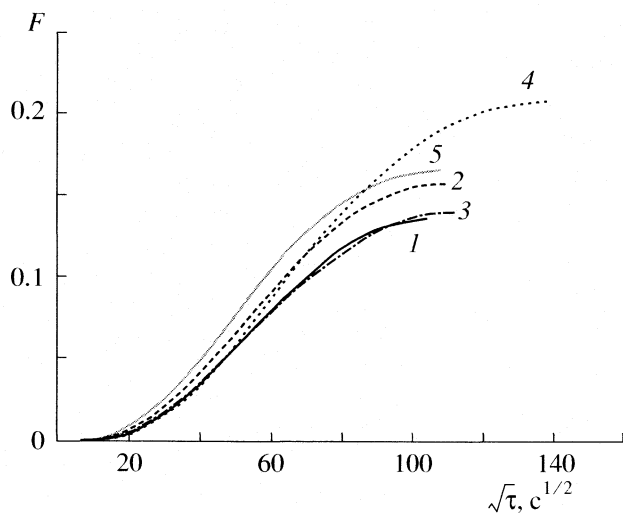


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции ионов переходных металлов с хемосорбентом ВИОН КН-1 в координатах $F-\sqrt{\tau}$. Обозначения: см. рис. 2.

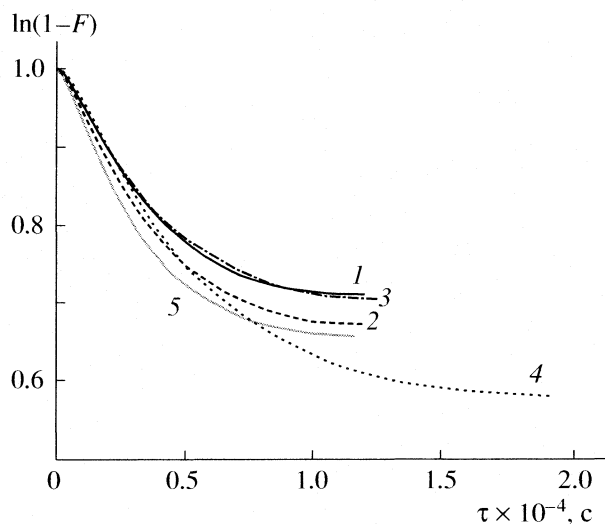


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции ионов переходных металлов хемосорбентом ВИОН КН-1 в координатах $\ln(1-F)-\tau$. Обозначения: см. рис. 2.

цесса увеличивается), время установления равновесия возрастает.

Как и при взаимодействии волокнистых хемосорбентов с кислотами и щелочами, скоростью определяющей стадией является диффузия: скорость процесса сорбции катионов возрастает после прерывания контакта хемосорбента с раствором. Однако прямолинейности степени тепловыделения от квадратного корня времени сорбции не соблюдается (рис. 4), также не соблюдается прямолинейность зависимости $-\ln(1-F) = f(F)$ (пленочная кинетика) (рис. 5). Из этого следует, что по кинетическим кривым определить тип диффузионной кинетики не удастся. По нашему мнению, это обуславливается тем, что термоэффект наблюдается достаточно длительное время после установления сорбционного равновесия, которое устанавливается в течение 20–30 мин. После установления сорбционного равновесия термоэффект наблюдается вследствие образования равновесных координационных (сорбционных) центров и конформаций полимерных цепей волокна. Правомочность сказанного доказана методом ЭПР на зернистых аналогах ВИОН (КБ-4) [7].

Таким образом, кинетические исследования весьма информативны для оценки энергетики

сорбционных процессов на волокнистых хемосорбентах ВИОН, и их дополнение потенциометрическими исследованиями позволит дать полную термодинамическую характеристику исследуемых процессов. Это позволит прогнозировать использование данных материалов в решении конкретных практических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 191 с.
2. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд. Воронежского ун-та, 1991. 104 с.
3. Вальдман А.И., Вальдман Д.И., Копылова В.Д. и др. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 83. № 2. С. 15.
4. Копылова В.Д., Портных Н.В., Вальдман А.И. и др. // Там же. 1989. Т. 83. № 8. С. 2269.
5. Васильев В.П., Золотарева Е.К., Капустинский А.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 8. С. 1761.
6. Салдадзе К.М., Копылова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
7. Вишневская Г.П., Фролова Е.Н., Сафин Р.Ш. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 533.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544.25

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
УДЕРЖИВАНИЕ *n*-АЛКАНОВ, АРЕНОВ И АЛКАНОЛОВ
НА ОТКРЫТОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКЕ ТИПА PLOT
С АЭРОСИЛОМ**

© 2008 г. Л. А. Онучак, И. А. Платонов, П. В. Смирнов, А. В. Диденко

ГОУ ВПО “Самарский государственный университет”

E-mail: onuchak@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 18.01.2007 г.

Изучены адсорбционные и хроматографические свойства открытой капиллярной колонки типа PLOT с аэросилом. В области температур 120–180°C определены факторы удерживания k , рассчитаны теплоты адсорбции для исследованных n -алканов, неконденсированных и конденсированных аренов и спиртов. Определены константы Роршнайдера (100°C) и вклады специфического взаимодействия в теплоту адсорбции спиртов. Показано, что по своим хроматографическим свойствам колонка PLOT/SiO₂ близка к колонкам типа WCOT с полисилоксановыми неподвижными фазами, однако, в отличие от последних, обладает высокой термостабильностью и долговечностью.

Использование кремнеземных адсорбентов в газовой хроматографии (ГХ) в основном связано с применением наполненных колонок [1, 2]. Между тем современная практическая ГХ развивается как высокоэффективная капиллярная [3]. В связи с этим в последние годы активно разрабатываются открытые газо-адсорбционные колонки (porous-layer open-tubular) или колонки типа PLOT [4].

Цель настоящей работы – исследование влияния температуры на удерживание n -алканов, аренов и алканов на колонке типа PLOT с развитым адсорбционным слоем высокодисперсного аморфного диоксида кремния (аэросила), оценка ее адсорбционных и хроматографических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления колонки PLOT/SiO₂ использовали немодифицированный аэросил А-175 ($s_{уд} = 175 \text{ м}^2/\text{г}$) со сферическими непористыми частицами диаметром 10 нм и капилляр из плавленого кварца (12 м × 0.5 мм) с внешним алюминированным покрытием¹. Формирование слоя адсорбента на внутренней поверхности капилляра осуществляли методом динамического золь-гель-перехода [5]. Для удаления растворителя и адсорбированной воды колонку сушили в токе азота и водорода, ступенчато повышая температуру до 220°C.

Эксперимент проводили с использованием хроматографа ГАЛС-311 (“Люмэкс”, г. Санкт-Петербург)

¹ В изготовлении колонки принимали участие Н.И. Марфутина и Е.Г. Маспанова.

в интервале температур 120–180°C через каждые 10 К. Так как определить массу аэросила в капиллярной колонке на представлялось возможным, то в качестве характеристик удерживания использовали фактор удерживания $k = (t_R - t_M)/t_M$ и “чистый” объем удерживания $V_N = (t_R - t_M)F_{\bar{P}, T_c}$, где $F_{\bar{P}, T_c}$ – средняя объемная скорость газа-носителя (азота) в колонке при температуре исследования T_c . Эту скорость рассчитывали по уравнению:

$$F_{\bar{P}, T_c} = F_{P_a, T_a} j_3^2 \frac{T_c P_a - P_w}{P_a} \quad (1)$$

где F_{P_a, T_a} – объемная скорость газа-носителя на выходе из капиллярной колонки, измеренная при температуре окружающей среды T_a и атмосферном давлении P_a ; j_3^2 – коэффициент Джеймса и Мартина; P_w – давление насыщенного пара воды при температуре T_a . Мертвое время удерживания t_M определяли расчетным методом по временам удерживания трех последовательных n -алканов.

При всех температурах исследования избыточное давление на входе в колонку поддерживали постоянным и равным 45 кПа. В этих условиях объемная скорость на выходе из колонки F_{P_a, T_a} изменялась от 1.26 (120°C) до 1.08 см³/см (180°C), что соответствовало изменению средней линейной скорости внутри колонки от 11.7 до 11.4 см/с.

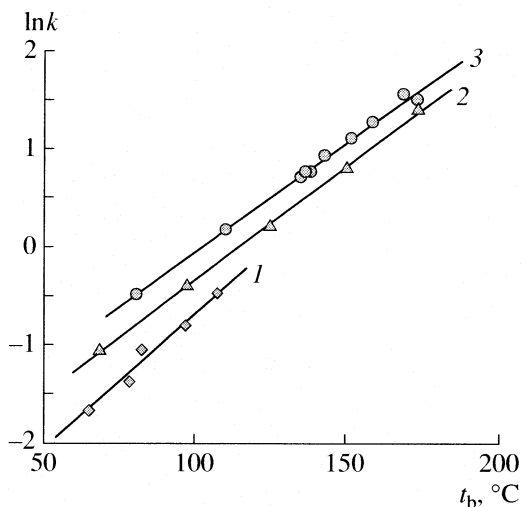


Рис. 1. Зависимости логарифма фактора удерживания от температуры кипения для изученных адсорбатов: 1 – алканолы, 2 – *n*-алканы, 3 – арены.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование аэросила в качестве адсорбента для изготовления колонки типа PLOT обусловлено широким использованием кремнеземных адсорбентов в практической ГХ, его высокой дисперсностью, легкостью образования стабильного золя в полярной среде, что важно при пропускании его через капилляр, а также хорошей адгезией частиц первого слоя к поверхности капилляра из плавленого кварца. При многократном пропускании золя через капилляр на его внутренней поверхности образовался слой адсорбента толщиной ~40 мкм, представляющий собой агрегированные наночастицы аэросила.

На рис. 1 представлены зависимости логарифма фактора удерживания ($\ln k$) от температуры кипения t_b адсорбатов, принадлежащих к гомологическим рядам *n*-алканов, аренов и спиртов. Из анализа этого рисунка следует, что при близких значениях t_b хроматографическое удерживание возрастает в ряду алканолы → *n*-алканы → арены, так, например, при 120°C этанол выходит до *n*-пентана. Тогда как на наполненной колонке с силохромом С-120 – после *n*-нонана (120°C) [6].

Следовательно, способность колонки PLOT/SiO₂ к разного рода ориентационным и специфическим взаимодействиям мала, что подтверждают определенные нами константы Роршнайндера при 100°C: $x = 0.24$, $y = 1.36$, $z = 1.03$, $u = 1.13$ и $s = 1.65$. Значения констант y , z , u , s близки к аналогичным константам для таких жидких неподвижных фаз, как полифенилметилсилоксаны с содержанием фенильных групп от 20 до 50% (OV-7, DC-710 и др.), константа $x = 0.24$ несколько выше аналогичной величины для малополярных полидиметилсилоксанов SE-30 или OV-1 [7]. Следует отметить, что

перечисленные полимерные фазы широко используются в капиллярной газовой хроматографии для анализа смесей углеводородов.

Этот неожиданный результат, противоречащий ранее полученным данным для других кремнеземных адсорбентов, например силохромов, можно было бы объяснить высокой чистотой аэросила и малой поверхностной концентрацией силанольных групп на его поверхности. Однако мы предположили, что указанное различие связано с особой геометрической структурой слоя адсорбента на стенках капилляра, в котором поры представляют собой зазоры между сферическими наноразмерными частицами, имеющими большую кривизну.

Дифференциальные молярные теплоты адсорбции при малом (нулевом) заполнении поверхности $\bar{q}_{\text{dif},1}$ определяли из линейных зависимостей:

$$\ln k = A + B/T, \quad (2)$$

$$\ln V_N = A' + B'/T, \quad (3)$$

которые были экспериментально найдены для всех исследованных адсорбатов в интервале температур 120–180°C.

Следует отметить, что величины $\bar{q}_{\text{dif},1}$, рассчитанные из зависимостей (2) и (3), совпали в пределах погрешности газохроматографического эксперимента. Это свидетельствует о малом вкладе в величину k внеколоночных объемов [8]. Поэтому в таблице представлены теплоты адсорбции, рассчитанные на основании зависимости (2). В таблице приведены также константы линейных уравнений (2) и (3), где B и B' равны $\bar{q}_{\text{dif},1}/R$, а коэффициенты A и A' пропорциональны изменению энтропии при адсорбции из газовой фазы, которая имеет отрицательный знак. Коэффициенты корреляции R^2 для зависимостей (2) лежат в диапазоне 0.96–0.99.

Полученные нами значения теплот адсорбции на колонке PLOT/SiO₂ меньше, чем на наполненных колонках с силохромом С-120 [6, 9]. В ряду алканолы → *n*-алканы → моноядерные арены это различие усиливается. Очевидно, что влияние кривизны поверхности пор в большей степени проявляется при притяжении жестких (бензол, нафталин, антрацен) и полужестких (алкилбензолы) молекул и в меньшей степени для конформационно подвижных *n*-алканов. Указанный эффект мало влияет на притяжение протона гидроксильной группы спирта к силанольной группе поверхности аэросила (если только она не расположена вблизи точки контакта частиц). Следует отметить, что аналогичный эффект был обнаружен при сопоставлении термодинамических характеристик адсорбции органических соединений на молекулярных кристаллах фуллерена C₆₀ гло-

Температуры кипения t_b , поляризуемость молекул α , факторы удерживания k , коэффициенты уравнений (2) и (3) и дифференциальные молярные теплоты адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$ исследованных адсорбатов на колонке типа PLOT с аэросилом

| № | Адсорбат | $t_b, ^\circ\text{C}$ | $\alpha, \text{Å}^3$ | $k(120^\circ\text{C})$ | $-A$ | $B \times 10^{-3}$ | $-A'$ | $B' \times 10^{-3}$ | $\bar{q}_{\text{dif},1}, \text{кДж/моль}$ | |
|----|--------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|-------|--------------------|-------|---------------------|---|----------------|
| | | | | | | | | | (2) | [6] |
| 1 | <i>n</i> -Гексан | 68.8 | 11.78 | 0.349 | 10.09 | 3.57 | 8.50 | 3.54 | 29.6 | 37.3, 30.8 [9] |
| 2 | <i>n</i> -Гептан | 98.4 | 13.62 | 0.667 | 9.85 | 3.72 | 8.27 | 3.69 | 30.9 | 39.4, 33.6 [9] |
| 3 | <i>n</i> -Октан | 125.6 | 15.45 | 1.234 | 10.01 | 4.02 | 8.42 | 3.99 | 33.4 | 43.3, 39.2 [9] |
| 4 | <i>n</i> -Нонан | 150.9 | 17.29 | 2.253 | 10.31 | 4.37 | 8.73 | 4.35 | 36.4 | 47.9, 44.3 [9] |
| 5 | <i>n</i> -Декан | 174 | 19.12 | 4.080 | 10.72 | 4.76 | 9.13 | 4.74 | 39.6 | 49.9 [9] |
| 6 | <i>n</i> -Ундекан | 195.8 | 20.96 | 7.352 | 11.24 | 5.20 | 9.65 | 5.17 | 43.2 | – |
| 7 | Бензол | 80.8 | 10.43 | 0.602 | 8.47 | 3.12 | 7.65 | 3.41 | 26.0 | 40.6, 30.8 [9] |
| 8 | Толуол | 110.8 | 12.27 | 1.166 | 8.69 | 3.47 | 7.70 | 3.70 | 28.9 | 45.6 |
| 9 | Этилбензол | 136.2 | 14.1 | 2.058 | 9.21 | 3.90 | 8.32 | 4.16 | 32.4 | 48.6, 30.8 [9] |
| 10 | <i>o</i> -Ксилол | 144 | 14.1 | 2.512 | 9.39 | 4.05 | 8.39 | 4.26 | 33.7 | 50.7 |
| 11 | <i>m</i> -Ксилол | 139 | 14.1 | 2.150 | 9.27 | 3.94 | 8.37 | 4.20 | 32.8 | 50.7 |
| 12 | <i>p</i> -Ксилол | 138 | 14.1 | 2.156 | 9.29 | 3.95 | 8.39 | 4.20 | 32.8 | 49.0 |
| 13 | Пропилбензол | 159 | 15.94 | 3.544 | 9.72 | 4.31 | 8.88 | 4.60 | 35.9 | – |
| 14 | Изопропилбензол | 152 | 15.94 | 2.980 | 9.59 | 4.20 | 8.70 | 4.46 | 34.9 | – |
| 15 | <i>втор</i> -Бутилбензол | 173.4 | 17.77 | 4.442 | 9.77 | 4.42 | 8.72 | 4.61 | 36.8 | – |
| 16 | <i>трет</i> -Бутилбензол | 169.2 | 17.77 | 4.726 | 9.73 | 4.43 | – | – | 36.9 | – |
| 17 | Нафталин | 217.9 | 17.7 | 2.533* | 9.98 | 4.94 | 10.12 | 5.66 | 41.1 | – |
| 18 | Антрацен | 354 | 24.43 | 4.511* | 5.84 | 3.33 | – | – | 27.7 | – |
| 19 | Метанол | 64.65 | 3.25 | 0.189 | 15.31 | 5.35 | 13.76 | 5.33 | 44.4 | 50.4 |
| 20 | Этанол | 78.32 | 5.08 | 0.251 | 15.55 | 5.56 | 14.00 | 5.55 | 46.2 | 53.3 |
| 21 | Пропанол | 97.2 | 6.92 | 0.438 | 16.47 | 6.40 | 15.58 | 6.39 | 53.2 | 56.7 |
| 22 | Изопропанол | 82.3 | 6.92 | 0.347 | 17.14 | 6.05 | 14.92 | 6.04 | 50.3 | – |
| 23 | Изобутанол | 108 | 8.75 | 0.614 | 16.81 | 6.40 | 15.26 | 6.39 | 53.2 | – |
| 24 | <i>трет</i> -Бутанол | 82.5 | 8.75 | 0.890 | 17.03 | 6.63 | 15.47 | 6.61 | 55.1 | – |

* При 180°C.

булярной формы и графитированной термической саже с плоской поверхностью [10].

Для колонки PLOT/SiO₂ сделана оценка дополнительных (к дисперсионному для *n*-алкана) вкладов индукционных и специфических взаимодействий \bar{q}_{add} в теплоту адсорбции веществ. Сопоставляя экспериментальные теплоты адсорбции с теплотой адсорбции гипотетического *n*-алкана с тем же значением поляризуемости, мы рассчитали \bar{q}_{add} . Подобная оценка показала, что для неконденсированных аренов величина \bar{q}_{add} близка к нулю, тогда как для антрацена она отрицательна и составляет –20.0 кДж/моль. Это подтверждает гипотезу об уменьшении энергии притяжения жестких молекул конденсированных аренов к искривленной поверхности аэросила. Для спиртов $\bar{q}_{\text{add}} = 27\text{--}30$ кДж/моль, т.е. специфические взаимо-

действия вносят большой вклад в теплоту адсорбции на колонке PLOT/SiO₂. В таком случае пониженная адсорбция спиртов обусловлена влиянием энтропийного вклада в константу адсорбции в слое адсорбента колонки PLOT/SiO₂. Действительно, образование поверхностного перпендикулярно расположенного Н–Н-комплекса резко снижает подвижность адсорбированных молекул короткоцепочечных спиртов, особенно в узкой части пор, что приводит к снижению их констант Генри адсорбции.

Таким образом, газо-адсорбционная колонка PLOT/SiO₂ является близким аналогом колонок типа WCOT с полидиметилсилоксановым и полифенилметилсилоксановыми неподвижными фазами. Ее преимущества – высокая термостабильность, большой срок эксплуатации (изготовленная нами колонка не меняет своих разделительных свойств в течение трех лет), малая длина и воз-

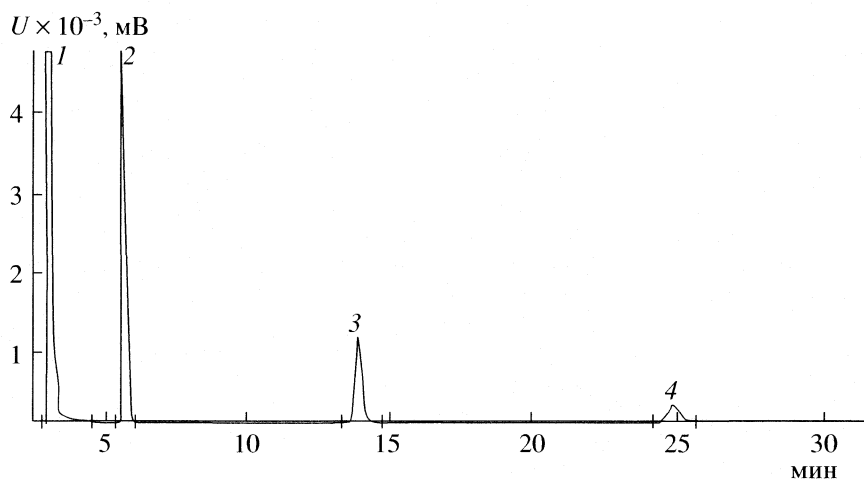


Рис. 2. Хроматограмма разделения искусственной смеси полиароматических углеводородов на кварцевой капиллярной колонке PLOT/SiO₂, 12 м × 0.5 мм. Температура колонки – 220°C, испарителя и детектора – 300°C. Газ-носитель – азот, 1 – бензол, 2 – нафталин, 3 – антрацен, 4 – флуорен.

возможность разделения сложных смесей как легкокипящих углеводородов (от метана до *n*-бутана), так и высококипящих. Один из примеров разделения ПАУ в изотермическом режиме (220°C) представлен на рис. 2.

Работа выполнена при поддержке гранта “РФФИ-Поволжье” № 07-03-97618.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
2. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. 216 с.
3. Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. К. Хайвер. М.: Мир, 1993. 288 с.
4. Березкин В.Г. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 11. С. 911.
5. Платонов И.А., Марфутина Н.И., Онучак Л.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 1. Вып. 1. С. 93.
6. Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 497.
7. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1976. С. 190.
8. Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Колесова А.А. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1109.
9. Рощина Т.М., Шония Н.К., Китиев Л.Е. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2221.
10. Давыдов В.Я., Калайникова Е.В., Карнацевич В.Л., Лопатин М.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 712.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 542.182.024:546.98

**ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$
ОТ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ**

© 2008 г. **О. В. Белоусов***, **Ю. В. Салтыков***, **Л. И. Дорохова***,
Л. А. Соловьев*, **С. М. Жарков****

Российская академия наук, Сибирское отделение

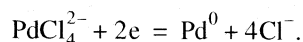
**Институт химии и химической технологии, Красноярск*

***Институт физики, Красноярск*

E-mail: ov_bel@icst.ru

Поступила в редакцию 07.02.2006 г.

Установлено влияние дисперсности металлического палладия в солянокислых растворах H_2PdCl_4 на метастабильное равновесие при температуре 60°C гетерогенной реакции:



Экспериментально показано, что зависимость сдвига окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от дисперсности палладия(0) описывается уравнением Томсона.

Физика, химия и технология высокодисперсных материалов являются на сегодняшний день одними из наиболее быстро развиваемых направлений в области науки и техники. Обусловлено это, прежде всего, тем, что переход от микро- к наночастицам сопровождается качественными изменениями многих физико-химических свойств веществ, интересных с точки зрения их практического применения [1]. Одной из главных причин изменения свойств малых частиц является возрастание относительной доли поверхностных атомов [2]. Развитие современных методов исследования строения вещества позволило эффективно исследовать роль размерного фактора в различных гетерогенных процессах [3, 4].

Несмотря на очевидные успехи в данной области, ряд вопросов остается открытым. Известно, что дисперсность металлов может оказывать существенное влияние на физико-химические характеристики реакций с их участием [4]. Однако количественная информация о влиянии дисперсности на термодинамические характеристики носит фрагментарный характер. В то же время влияние этого фактора, по нашему мнению, может быть весьма существенным и является причиной невоспроизводимости многих литературных данных по термодинамике реакций с участием мелкодисперсных металлов. Возможность нахождения металла в ином состоянии, нежели компактное, необходимо учитывать, например, при использовании платинированных платиновых электродов первого рода, калориметрических определениях тепловых эффектов реакций восстановления до

металла. Например, ранее нами было доказано [5], что константа равновесия диспропорционирования Pt(II) по степеням окисления зависит от дисперсности металлической платины и данная зависимость подчиняется уравнению Томсона. Сделан вывод, что основная причина невоспроизводимости значений констант равновесия, полученных в работах [6–8], связана с дисперсностью металлической платины. Другим показательным примером различия термодинамических данных, представленных в литературе [9, 10], являются значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$. Наиболее вероятной причиной такой невоспроизводимости, по нашему мнению [11], может быть различная дисперсность металлического палладия.

Развитие электрохимических методов исследования нанокристаллических объектов представляет достаточно перспективным для изучения их физико-химических характеристик. Так, в [12, 13] проведена оценка вклада размерного фактора в электродный потенциал медьсодержащих электронообменников. В [14] исследованы изменения структуры нанокристаллических порошков палладия на основании измерения ЭДС между образцами с различной степенью дисперсности. Авторы работы [15] измерили электрохимические потенциалы нанокристаллических Pd, Ni и Cu электродов при различных температурах и интерпретировали потенциал как часть энергии Гиббса границ зерен нанокристаллических металлов.

Порошки платиновых металлов, с размерами частиц свыше 10 нм, в растворах достаточно устойчивы (не укрупняются) при умеренных температурах (до 100°C), однако это состояние не является компактным, т.е. стандартным, поэтому при изучении гетерогенных реакций с участием высокодисперсных металлов имеет смысл говорить о метастабильном равновесии. Целью настоящей работы являлось изучение метастабильного, квазиравновесного потенциала $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от дисперсности металлического палладия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы двухвалентного палладия готовили растворением соответствующего количества хлорида палладия в 1М HCl. Концентрацию палладия(II) определяли атомно-абсорбционным и спектрофотометрическими методами. Количество металлического палладия определяли весовым анализом. Критерием правильности выполняемых операций (разделение фаз, количественное определение в растворе и твердой фазе) служило совпадение в пределах 2% суммарного содержания палладия до и после проведения экспериментов. Соляную кислоту использовали квалификации "ос. ч. 20-4".

Синтез исходных нанокристаллических порошков палладиевой черни проводили восстановлением солянокислого раствора хлорида палладия(II) гидразином [16] и восстановлением ацетата палладия этанолом [17]. Согласно установленной ранее зависимости укрупнения кристаллитов палладия [18], проводили целенаправленный рост кристаллитов исходных черней в солянокислых растворах H_2PdCl_4 при температурах 130 и 180°C. Порошки металлического палладия, обладающего свойствами компактного материала, получали отжигом черни в атмосфере аргона в течение 10 ч при 700°C, при этом ширина дифракционных линий обусловлена только инструментальным уширением.

Электрохимические измерения проводили в разработанной нами герметичной термостатируемой ячейке [11]. В ячейку помещаются две инертные к данной среде платиновые чашечки, снабженные токоподводами, в которые можно помещать высокодисперсный металл, имеющий различные (или одинаковые) структурные характеристики. Через исследуемые растворы непрерывно пропускали ток аргона. Абсолютные значения потенциала определяли с помощью выносного хлорсеребряного электрода.

Выбор температуры обусловлен следующими факторами. С одной стороны, необходимы повышенные температуры, поэтому что при 25°C, по данным работ [9], для пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ постоянные значения потенциала не были достигнуты и

за 12 ч, и воспроизводимость полученных результатов была существенно хуже, чем при 70°C. С другой стороны, температурный режим должен быть таков, чтобы заметно не изменялись параметры тонкой структуры палладиевой черни, так как скорость укрупнения сильно зависит от температуры [14]. С этой точки зрения температура 60°C представляется оптимальной.

Рентгеновские дифракционные данные получены на порошковом дифрактометре ДРОН-4М. Микроструктурные характеристики материалов определяли с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвелда [19]. Использовали комплекс программ, основанный на модифицированной и исправленной версии программы для уточнения кристаллических структур по порошковым данным DBWS-9006PC [20]. При моделировании профиля рентгенограммы использовали функцию TCH-pseudo-Voigt [21], которая позволяет учитывать влияния на форму пиков приборной составляющей, микронапряжений и размера кристаллитов. Приборная часть уширения пиков учитывалась только для гауссовой компоненты функции TCH-pseudo-Voigt в виде

$$H_G = (U \text{tg}^2 \theta + V \text{tg} \theta + W)^{1/2},$$

где H_G – ширина гауссовой компоненты, θ – угол дифракции, а U , V и W – варьируемые параметры. Для определения приборного уширения параметры U , V и W были уточнены по рентгенограмме крупнокристаллического образца корунда. Уширение пиков за счет размера кристаллитов и микронапряжений моделировалось для лоренцевой компоненты функции TCH-pseudo-Voigt в виде:

$$H_L = Y/\cos \theta + X \text{tg} \theta,$$

где H_L – ширина лоренцевой компоненты, а Y и X – варьируемые параметры, определяющие уширение за счет размера кристаллитов и микронапряжений соответственно. Для учета дополнительного анизотропного уширения вследствие наличия ошибок упаковки применяли методику, описанную в [22].

Микроструктура (размеры и морфология частиц) образцов исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПРЭМ-200 (при ускоряющем напряжении 100 кВ). Образцы мелкодисперсного палладия препарировали для электронно-микроскопических исследований путем диспергирования порошка в дистиллированной воде с помощью ультразвукового диспергатора (УЗДН-А) в течение 5 мин. После этого полученную взвесь порошка в воде распыляли с помощью ультразвукового диспергатора на коллоидную пленку-подложку (толщиной ~10 нм),

высаженную на медную электронно-микроскопическую просмотровую сеточку. Абсолютное значение электронно-микроскопических увеличений определено по тест-объекту 1200 лин/мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При использовании отожженного палладия в количестве менее 10 мг измеряемый потенциал неустойчив и дает невоспроизводимые значения даже при содержаниях Pd(II) в растворе 1×10^{-2} М. Если количество палладия превышает 10 мг, то потенциал воспроизводим и устойчив. Потенциал между двумя электродами с отожженным металлическим палладием, имеющим одинаковые структурные характеристики, но с различным количеством (15 мг и 30 мг), практически равен нулю (± 2 мВ), что лежит в пределах ошибки измерения. При использовании высокодисперсного палладия, обладающего *достаточно* высокой удельной поверхностью, потенциал становится устойчивым и при более низких навесках – ~ 5 мг.

В ходе экспериментов установлено, что постоянное значение потенциала с участием компактного палладия достигает за время от 60 до 150 мин в зависимости от концентрации палладия(II) в растворе, а с участием высокодисперсного палладия – за 20–60 мин. По-видимому, такие отличия связаны с замедленностью установления равновесия на компактном палладии, обусловленной их относительно низкой удельной площадью поверхности. Критерием надежности полученных данных служило подчинение уравнению Нернста, которое для низких концентраций имеет следующий вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Pd(II)}}. \quad (1)$$

На рис. 1 приведены значения измеренных окислительно-восстановительных потенциалов пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ в диапазоне концентраций двухвалентного палладия $1.00 \times 10^{-3} - 3.16 \times 10^{-2}$ М при температуре 60°C .

Ход зависимостей потенциала от концентрации палладия(II) в растворе показывает, что прямые с участием компактного (1) и высокодисперсного (2) палладия (средний размер частиц 28 нм) хорошо описываются уравнением Нернста (1).

Полученные экспериментальные значения относительно хлорсеребряного электрода сравнения E° относили к стандартному водородному потенциалу по следующей формуле

$$E_{\text{измер}} = E_{\text{Pd, PdCl}_4^{2-}}^{\circ} - E_{\text{Ag, AgCl}} + \varphi_{\text{терм}},$$

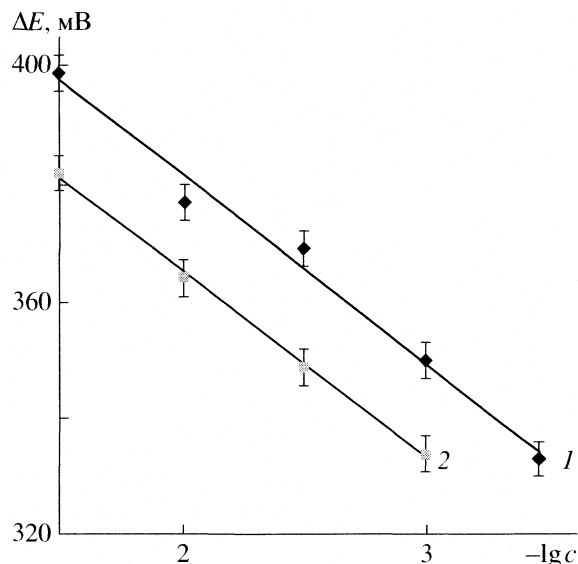
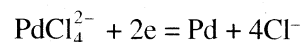


Рис. 1. Зависимости окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от концентрации Pd(II) в растворе с участием: 1 – компактного палладия, 2 – высокодисперсного (28 нм).

где $\varphi_{\text{терм}}$ – термодиффузионный потенциал, который необходимо учитывать в измерениях, проводящихся при повышенных температурах с использованием выносного электрода сравнения. В нашем случае хлорсеребряный электрод находился при температуре 20°C , а температура ячейки была 60°C . Согласно [9], для такой разницы температур термодиффузионный потенциал равен 22 мВ. Значения измерены с точностью ± 3 мВ.

Экспериментальные значения равновесного потенциала с участием компактного палладия



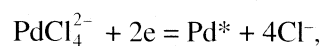
описываются следующим уравнением:

$$E_{\text{измер}} = A + B \lg c_{\text{Pd(II)}}, \quad (2)$$

где $A = 0.614$, $B = 0.033$.

Полученное значение стандартного равновесного потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ при 60°C равно 0.614 В, что хорошо согласуется со значением, полученным Н.М. Николаевой [9].

Для реакции:



где Pd^* – палладий(0), имеющий различную дисперсность, зависимости потенциала от концентрации, с учетом поправки на термодиффузионный потенциал, приведены в таблице.

Коэффициенты уравнения (2) для порошков палладия с различной степенью дисперсности

| d_1 , нм | d_2 , нм | A |
|------------|------------|-------|
| – | 12 | 0.585 |
| 28 | – | 0.599 |
| 65 | 60 | 0.602 |
| 200 | 150 | 0.609 |
| 750 | – | 0.614 |

Обозначения: d_1 – размер частиц по данным электронной микроскопии, d_2 – размер кристаллитов по данным РФА; $B = 0.0331$.

Из рис. 2 следует, что полученные экспериментальные данные неплохо аппроксимируются зависимостью, приведенной в [23]:

$$E = E_{\infty} - 4V\sigma/(nFd),$$

где E_{∞} – равновесный потенциал металла, имеющего плоскую поверхность раздела, V – мольный объем металлического палладия, n – число электронов, для рассматриваемых процессов равно 2, d – диаметр, σ – поверхностное натяжение палладия(0).

Проведем оценку влияния дисперсности на величину σ . По данным работы [24], она составляет 2200 эрг/см². Зависимость поверхностного натяжения от размера частиц, согласно [25], определяется следующим соотношением:

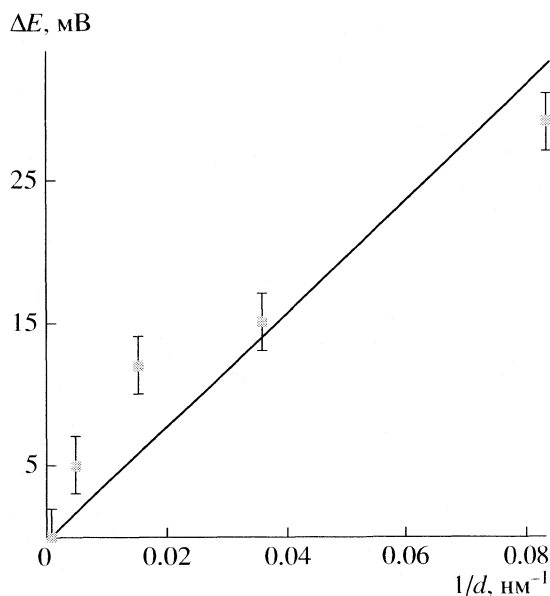


Рис. 2. Сдвиг потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ относительно потенциала на компактном палладии(0) от степени дисперсности ($1/d$) порошка палладия (линия – расчетные значения по уравнению (2), точки – экспериментальные данные).

$$\sigma^* = \sigma(1 - 4\delta/d),$$

где σ^* – поверхностное натяжение для мелкодисперсного палладия; величина δ вычисляется по формуле: $\delta(\text{Pd}) = 0.916(V/N_A)^{1/3}$, в случае палладия она равна 2.24×10^{-10} м.

В настоящей работе диаметр частиц палладиевой черни составляет не менее 10 нм. Следовательно, изменение поверхностного натяжения за счет дисперсности не превышает 5%, что намного меньше ошибки определения поверхностного натяжения твердых тел, которая, по данным [23], может достигать 50%. Похожий вывод о влиянии дисперсности на поверхностное натяжение сделан в работе [13].

Таким образом, полученные нами результаты по исследованию квазиравновесных потенциалов пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ свидетельствуют о том, что последние зависят от дисперсности металлического палладия. Установлено, что одной из причин несогласованности данных разных исследователей относительно величины потенциала является различие структурных характеристик металлического палладия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Хим. 2001. Т. 42. № 5. С. 300.
2. Губин С.П., Кокишаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
3. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
4. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
5. Белоусов О.В., Коваленко Н.Л., Дорохова Л.И., Чумаков В.Г. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 4. С. 684.
6. Yamamoto H., Tanaka S., Nagai T., Takei T. // J. Electrochem. Soc. Japan. 1964. V. 32. № 1. P. 51.
7. Ginstrup O., Leden I. // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. № 10. P. 2689.
8. Ginstrup O. // Ibid. 1972. V. 26. № 4. P. 1527.
9. Николаева Н.М. Химические равновесия в водных растворах при повышенных температурах. Новосибирск: Наука, 1982. 230 с.
10. Фасман А.Б., Кутюков Г.Г., Сокольский Д.В. // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 6. С. 1338.
11. Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Салтыков Ю.В. // Вестн. КрасГУ. 2005. № 2. С. 18.
12. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Крысанов В.А. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 134.
13. Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Столповский А.С. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 3. С. 272.
14. Gärtner F., Bormann R., Birringer R., Tschöpe A. // Scripta Mater. 1996. V. 35. № 7. P. 805.
15. Kirchheim R., Huang X.Y., Cui R., Birringer R., Gleitner H. // Nanostructured Materials. 1992. V. 1. P. 167.

16. Long N.J., Marzke R.F., McKelvy M.J. et al. // *Ultramicroscopy*. 1986. V. 20. № 1. P. 15.
17. Stephenson T.A., Morehouse S.M., Poweell A.R. et al. // *J. Chem. Soc.* 1965. № 6. P. 3632.
18. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Жарков С.М. // *Журн. неорганической химии*. 1995. Т. 40. № 4. С. 678.
19. Rietveld H.M. // *J. Appl. Cryst.* 1969. V. 2. № 2. P. 65.
20. Wiles D.B., Young R.A. // *Ibid.* 1981. V. 14. № 1. P. 149.
21. Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B. // *Ibid.* 1987. V. 20. № 2. P. 79.
22. Solovyov L.A. // *Ibid.* 2000. V. 33. № 1. P. 338.
23. Ваишкялис А. // *Электрохимия*. 1978. Т. 14. № 11. С. 1770.
24. Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A. // *Chem. Revs.* 1975. V. 75. № 5. P. 547.
25. Iosif D., Niác G. // *Z. Phys. Chem.* 1987. № 1. p. 172.

УДК 546.65;535.37; 543

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАЛИДИКОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2008 г. А. В. Полищук, М. В. Казачек, Э. Т. Карасева, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: karasev@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 11.12.2006 г.

Исследовано влияние межмолекулярного переноса протона на спектральные свойства налидиксовой кислоты (nlqH) в основном и возбужденном электронном состояниях. Составлена схема возможных протолитических реакций, протекающих в данном соединении под воздействием рН и УФ-излучения в водной среде. Произведен квантово-химический расчет полной энергии модельных молекул nlqH в мономерном и димерном состояниях. Установлено, что процессы переноса протона значительно влияют на излучательную способность nlqH, связанную с протонизацией и димеризацией молекул.

Налидиксовая кислота (nlqH), антибактериальные свойства которой описаны [1], является удобным исходным модельным объектом для изучения физико-химических свойств антибиотиков класса фторхинолонов. Не имея пиперазинового кольца и атома фтора в качестве заместителей, она характеризуется структурной единицей нафтиридина, включающей два сопряженных ароматических кольца с гетероатомами азота, а также карбонильную и карбоксильную группы, склонные к протонизации в нейтральной и кислой средах [2].

Известно [3], что фторхинолоны различной степени протонизации проявляют неодинаковые антибактериальные свойства. Изучение механизма фотоиндуцированного протолитического по-

ведения водных растворов антибиотиков в нейтральных и кислых средах позволит не только предвидеть фотопревращение отдельных форм, но и управлять ходом фотохимических реакций. В настоящей работе представлены результаты воздействия УФ-облучения ($\lambda_{\text{возб}} = 254$ и 366 нм) на смещение протолитического равновесия nlqH и изучены спектрально-люминесцентные свойства nlqH (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Налидиксовую кислоту выделяли из таблетированного медицинского препарата “неграм” (производство KRKA, Slovenia), соединение подвергли очистке путем перекристаллизации из

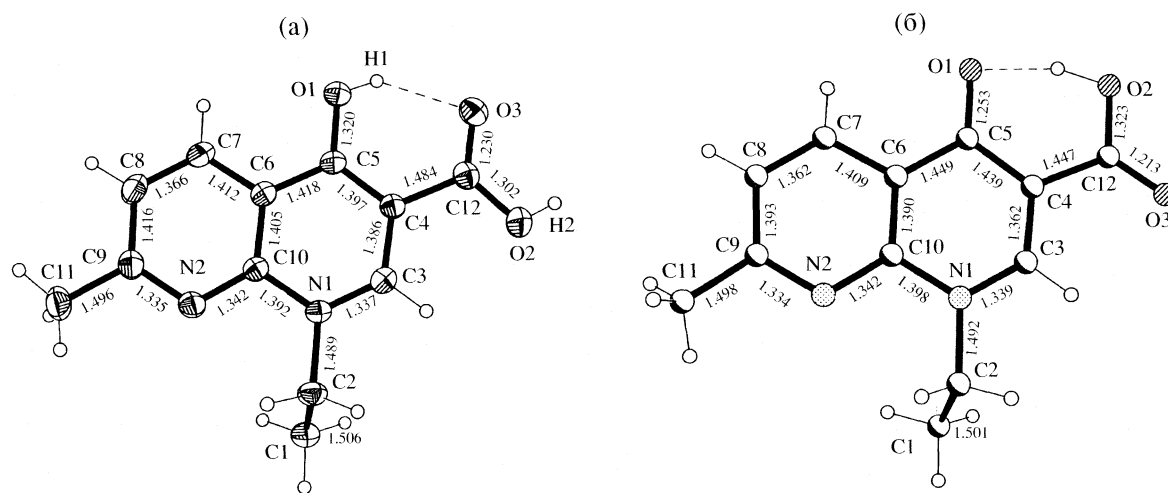


Рис. 1. Структурные фрагменты $nlqH_2^+$ (а) и $nlqH$ (б) [7].

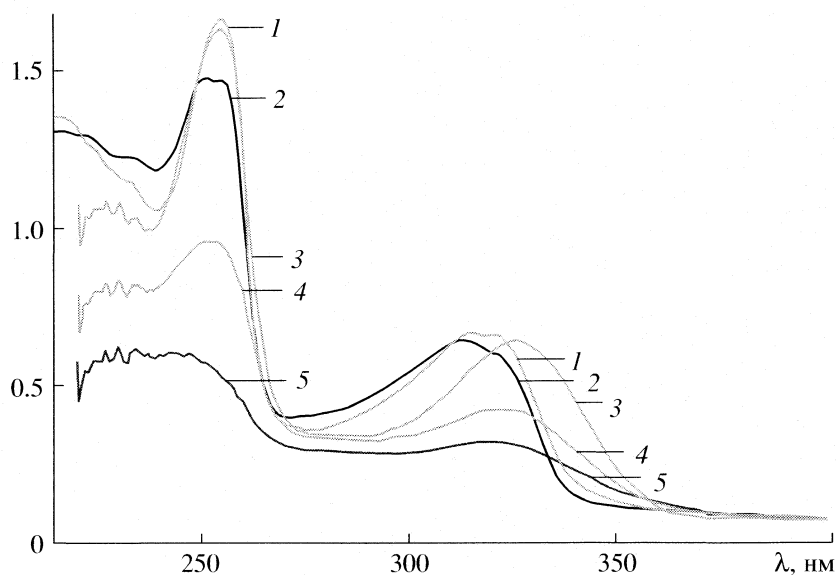


Рис. 2. Спектры поглощения водных 5×10^{-5} М растворов nlqH при pH 7 (1), в 1н. HCl (2), при облучении УФ-светом (254 нм) в течение 10 (3), 30 (4) и 60 (5) мин.

воды и этанола. Исходную концентрацию вещества в воде 1×10^{-3} М создавали путем растворения точной навески вещества в 100 мл дистиллированной воды. Рабочую концентрацию исследуемого вещества (5×10^{-5} М) готовили последовательным разведением дистиллированной водой или растворами HCl ("х.ч."). Спектры поглощения снимали на спектрометре СФ-256 УВИ (ЛОМО) в кварцевых кюветках ($l = 1$ см), спектры люминесценции на СДЛ-1 (ЛОМО). Источник возбуждения – ртутная лампа ДРШ-250, светофильтр УФО-6. Интенсивность излучения УФ-источника 10^{16} квант/(см² с).

Квантово-химический расчет модельных молекул nlqH (группы CH₃ и C₂H₅ заменены на H) методом Хартри–Фока в базе 6-31G проводили по программе "GAMESS".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

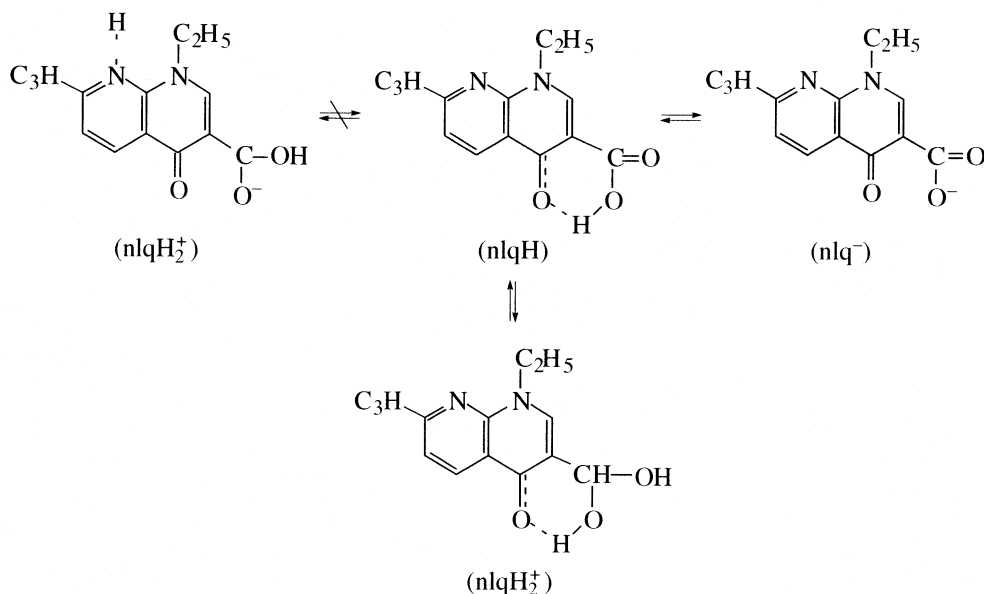
Спектры поглощения налидиксовой кислоты в нейтральном водном растворе имеют в УФ-области интенсивную полосу с максимумом 255 нм (π – π^* -переход) и дублет в области 330 нм (n – π^* -переход) (рис. 2, спектр 1).

В кислой среде (рис. 2, спектр 2) спектры поглощения претерпевают следующие изменения: в области полосы поглощения 255 нм (π – π^* -переход) структура полос усложняется, причем с коротковолновой стороны наблюдается появление не менее двух дополнительных полос в виде плеч, максимумы которых плавно смещаются от 1 н. к

10 н. HCl. Существенные изменения претерпевают и полосы поглощения в области 300–360 нм. Длинноволновое плечо полосы 315–325 нм (n – π^* -переход) уменьшается. Интенсивность коротковолновой компоненты ($\lambda_{\text{max}} = 315$ нм) снижается на четверть от начальной (pH 7). Кроме того, растет интенсивность полосы с $\lambda_{\text{max}} = 300$ нм. Такие изменения в спектре обусловлены сосуществованием в растворе разных протолитических форм nlqH, находящихся в динамическом равновесии, которое может быть сдвинуто изменением pH или воздействием УФ-света.

Известно [4], что в области pH 4–9 nlqH подвержена кислотной диссоциации, $pK_a = 6$. Налидиксовая кислота существует в недиссоциированной форме при pH 1.6–3.6. Согласно [2], nlqH протонируется в сильнокислой среде с образованием нафтиридиinium-катиона, для этой реакции $pK = 0.86$.

Исходя из результатов [5] монопротонированная форма $nlqH_2^+$ образуется путем присоединения протона к атому азота в положении 8. Анализ рентгеноструктурных данных соединения состава $nlqH_2^+ [SbCl_4] \cdot H_2O$, выделенного нами из сильнокислой HCl-среды (рис. 1а), позволил установить, что протонизация протекает с участием атомов кислорода карбонильной и карбоксильной групп. В таком случае схема протолитического равновесия различных форм nlqH может быть представлена в виде:



Нами также установлено, что при смещении протолитического равновесия влево путем снижения рН или УФ-воздействия на водный раствор $nlqH$ определенную роль начинают играть реакции ассоциативного характера, включающие процесс димеризации [6].

Возможность протекания димеризации молекул $nlqH$ в кислой среде и при фотооблучении подтверждается квантово-химическим расчетом модельных молекул $nlqH$ (группы CH_3 и C_2H_5 заменены на H) методом Хартри–Фока. На рис. 3 показаны проекции молекул на плоскость и линии, вдоль которых были построены потенциальные кривые. Оптимизацию геометрии мономера и димера и расчет полной энергии выполняли при смещении фрагмента молекулы. Потенциальная кривая *b* на рис. 4 получена при смещении одного фрагмента вдоль указанной на рис. 3 линии из положения равновесия димера. Потенциальная кривая *a* (на рис. 4) получена при сближении двух мономеров в равновесной конфигурации вдоль линии, указанной на рис. 3а. Установлено, что при указанном способе контакта существует потенциальный минимум, соответствующий димеру. Расположение почти копланарное, два контакта $O \cdots H$ осуществляются между группами $-C=O$ и $-COOH$, причем $-COOH$ повернута на 35 град из плоскости колец. Энергия димера составляет -1356.029 Ha, а энергия двух мономеров при их разъединении стремится к -1356.014 Ha. Глубина потенциальной ямы с учетом релаксации геометрии ~ 10 ккал/моль. Таким образом, расчетные данные указывают на возможность протекания фотодимеризации молекул $nlqH$.

Налидиксовая кислота в водном растворе обладает низкоинтенсивной люминесценцией, максимум которой меняется в зависимости от рН [2]. С ростом концентрации HCl (переход в область монопротонированной формы $nlqH_2^+$) наблюдается усиление флуоресценции. В растворе 1 н. HCl выход люминесценции резко возрастает, в спектре наблюдается один максимум при 490 нм, что можно трактовать как результат существования преимущественно монопротонированной формы $nlqH_2^+$. В 2 н. HCl интенсивность люминесценции снижается, спектр характеризуется несколькими полосами с $\lambda_{max} = 440$ нм и перегибами на 460 и 490 нм, что свидетельствует о наличии нескольких центров свечения (рис. 5).

Длительное облучение растворов УФ-светом 254 нм (рис. 2) в течение 10, 30, 60 мин приводит к последовательному снижению интенсивности полос $\pi-\pi^*$ - и $n-\pi^*$ -переходов, что указывает на разрушение системы сопряженных связей и распад соединений на фрагменты.

Исследованы закономерности люминесцентного поведения солянокислых растворов $nlqH$ от времени облучения УФ-светом ($\lambda = 366$ нм). Обнаружено, что ход кинетической кривой $I_{lum} = f(t_{обл})$ сильно зависит от концентрации HCl в растворе. Если в 1 н. HCl интенсивность люминесценции $nlqH$ монотонно нарастает в течение 90 мин облучения ($\lambda_{обл} = 366$ нм), то в 2 н. HCl наблюдается монотонный спад I_{lum} (рис. 5). Нарастание люминесценции может быть связано с эффектом увеличения концентрации димерной формы $(nlqH_2^+)_2$, имеющей более высокий выход люминесценции – антенный эффект. Снижение I_{lum}

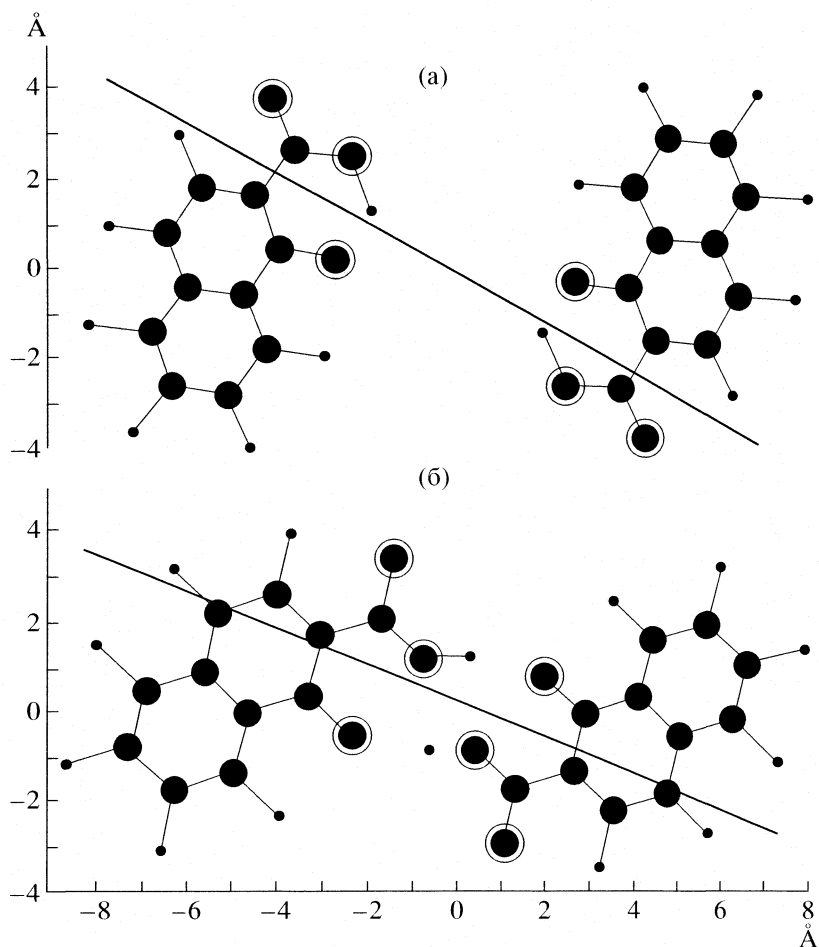


Рис. 3. Координаты атомов в равновесном положении и линия смещения фрагмента n1qH для двух мономеров (а) и димера (б).

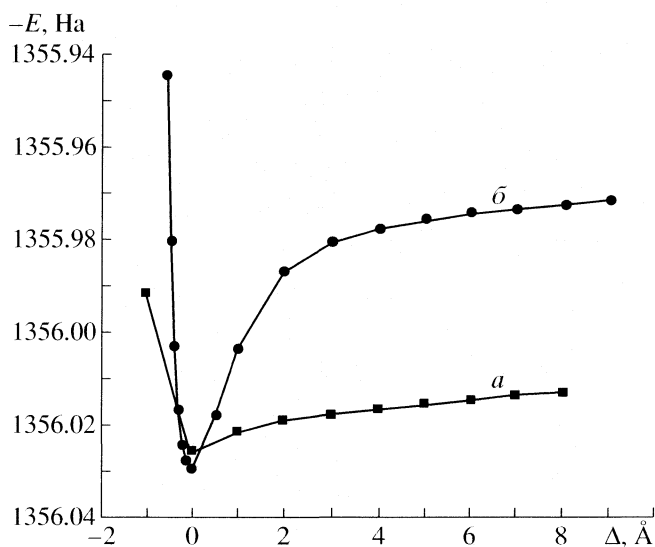


Рис. 4. Полная энергия (E) двух мономеров при их сближении (а) и димера при смещении одного фрагмента (б); Δ – величина смещения, $1 \text{ Ha} = 27.2 \text{ эВ}$.

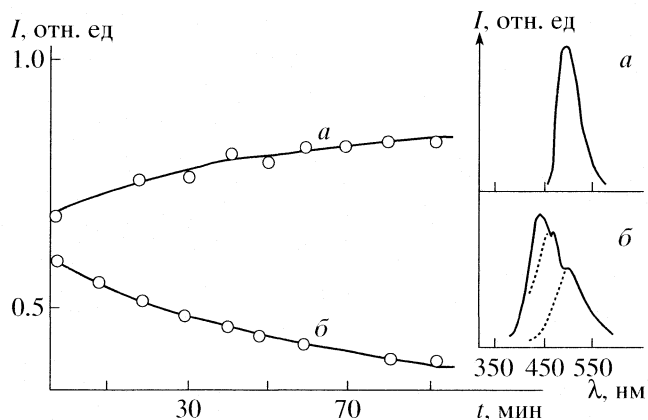


Рис. 5. Кинетика фотохимического поведения водных растворов n1qH_2^+ ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) в 1 н. HCl (а), 2 н. HCl (б) и спектры люминесценции (300 К) соответственно.

вплоть до полного исчезновения свидетельствует, начиная с 3 н. НСl, о невозможности получения дипротонированной формы nlqH_3^{2+} .

Таким образом, при облучении водных растворов nlqH УФ-светом на первой стадии протекают процессы протонизации нейтральной молекулы с последующей димеризацией монопротонированной формы. Картина фотопревращений nlqH при длительном (30–60 мин, $\lambda_{\text{обл}} = 254$ нм, $I_{\text{обл}} = 10^{16}$ квант/(см² с)) облучении свидетельствует о том, что начинают развиваться процессы, ведущие к потере этильного заместителя через радикальные состояния [2, 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Appelbaum P.C., Hunter P.A. // *Int. J. Antimicrob. Agents*. 2000. V. 16. P. 5.
2. Pavez P., Toro-Labbe A., Encinas M. // *Photochem. Photobiol.* 2006. V. 82. P. 254.
3. Neuman M. // *Clin. Pharmacokinet.* 1988. V. 14. P. 96.
4. Turel I. // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 232. P. 27.
5. Park H.R., Chung K.Y., Lee H.C. et al. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2000. V. 21. № 9. P. 849.
6. Полищук А.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2005. 24 с.
7. Bark K.M., Kim Y.S., Park C.H. et al. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2005. V. 26. № 10. P. 1607.

УДК 577.3

ГИДРАТНЫЕ СВОЙСТВА И ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ В СИСТЕМАХ БЕЛОК–ДИСАХАРИДЫ ПРИ МАЛОЙ ВЛАЖНОСТИ

© 2008 г. Г. Н. Федюкина, В. Я. Волков

ФГУН “Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии”, п. Оболенск, Московская область

E-mail: galafed@mail.ru; volkov@obolensk.org

Поступила в редакцию 07.12.2006 г.

Методом ЯМР-релаксации на протонах изучены лиофильно высушенные образцы бычьего сывороточного альбумина (БСА) и комплексов БСА–сахароза, БСА–лактоза, БСА–трегалоза в диапазоне влажности от 1 до 20%. Зафиксировано появление трансляционной подвижности молекул дисахаридов при возрастании влажности в системах выше 12% на сухую массу. Установлено, что при одинаковом содержании воды в образцах сахароза обладает наибольшей подвижностью, лактоза – промежуточной, трегалоза – наименьшей; для проявления “растворяющей” способности воды в этих системах при влажности выше 12% для сахарозы необходимы дополнительно две, для лактозы – три, для трегалозы – четыре молекулы воды на каждую молекулу сахара.

Дисахариды играют важную роль в метаболизме клеток и одновременно являются эффективными природными протекторами, защищая клеточные структуры и живые организмы от повреждений и гибели в стрессовых условиях: при повышении температуры, осмотического давления среды обитания, при охлаждении, замораживании, высушивании [1, 2]. Важнейшими из них являются сахароза (в зеленых растениях) и трегалоза (у низших растений и беспозвоночных). При ангидробнозе, тепловом или осмотическом шоке многие представители животного и растительного мира аккумулируют сахарозу и трегалозу в больших количествах [3–5]. Следуя прямой подсказке природы, дисахариды широко используются в биотехнологии, пищевой промышленности, фармацевтике для защиты биологических объектов от действия неблагоприятных факторов при производстве различных биопрепаратов. Одним из наиболее распространенных технологических приемов сохранения биологических свойств живых клеток и биопрепаратов является высушивание из замороженного состояния – лиофилизация [6, 7].

Многочисленными экспериментами установлено, что сахароза и трегалоза защищают клетки микроорганизмов при замораживании и высушивании [8, 9], стабилизируют структуру и активность белка в растворе [10–12] и в сухих препаратах [13–15], сохраняют структуру и функции мембран при неблагоприятных условиях [16–18]. Выявленные защитные функции позволяют использовать дисахариды при консервации клеток крови и тканей, что очень важно при трансплантации [17, 19], при приготовлении белковых и по-

липептидных лекарственных препаратов [15, 20], для получения новых формул косметических препаратов [21] и т.д.

В литературе обсуждаются, в основном, три гипотезы механизма защитного действия сахаров. Первая связана с замещением молекул воды молекулами сахара вокруг полярных групп белков с образованием водородных связей, что позволяет поддерживать структуру сухой макромолекулы в состоянии, близком к нативному [22]. Другая гипотеза, основанная на термодинамических расчетах водной системы белок–сахар [23], предполагает, что часть молекул воды защемляется молекулами сахара вблизи поверхности биоструктуры и удерживается там, как бы попав в “ловушку”. Тем самым в некоторой степени сохраняется гидратная оболочка, а следовательно, и биологическая активность макромолекулы [24]. Третья гипотеза базируется на способности сахаров образовывать в сухом состоянии аморфные структуры (стекла), чисто механически снижая структурные флуктуации включенных в стекла макромолекул, что предотвращает их денатурацию и разрушение [25, 26].

Сделать выбор в пользу той или иной версии в каждом конкретном случае затруднительно. В последние годы появились указания на то, что перечисленные гипотезы не являются взаимоисключающими, а, вероятнее всего, дополняют одну другую [1, 2, 5, 27]. Проблема заключается в том, что абсолютное большинство выводов о том или ином механизме защитного действия протекторов основаны на косвенных данных, получаемых после завершения цикла “замораживание–сублимация влаги–хранение в различных услови-

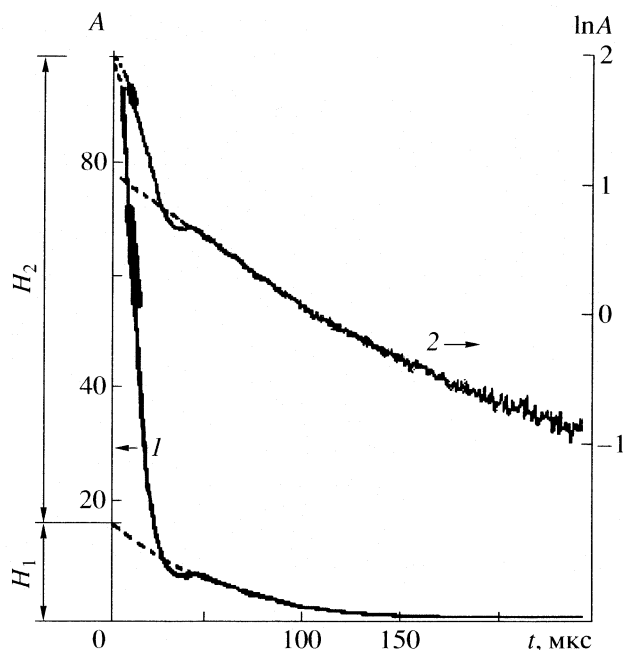


Рис. 1. ССИ от протонов сухой биомассы (1) и тот же сигнал после логарифмирования (2); H_1 и H_2 – амплитуды медленной и быстрой компонент ССИ в начальный момент времени. Утолщенной линией показан интервал стробирования сигнала при измерении времени T_1 протонов сухих веществ (БСА + сахар).

ях–регидратация–тестирование”. Что же происходит в исследуемой системе собственно в сухом состоянии, остается практически неизученным. Такую возможность предоставляет метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Методики, разработанные в ЯМР-спектроскопии для исследования твердых тел, дают информацию о свойствах сухих биопрепаратов во всем объеме образца благодаря их “прозрачности” для радиоволн. Оптические спектральные методы (включая ИК-спектроскопию) и электронная микроскопия позволяют анализировать только поверхность сухих биоматериалов или их тонкие пленки (порошки), структура которых существенно отличается от структуры внутренних областей.

В последние годы методы ЯМР твердых тел на ядрах углерода ^{13}C , фосфора ^{31}P , азота ^{15}N и протонов ^1H все чаще применяются для исследования взаимодействия веществ, входящих в состав прописей лекарственных препаратов, непосредственно в сухом состоянии [28, 29]. Характер этого взаимодействия и структура лиофилизированных препаратов существенно образом зависят от содержания воды в образцах. В настоящей работе свойства систем белок–дисахариды исследованы детально в интервале остаточной влажности 0–20% широко доступным методом ЯМР-релаксации на протонах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бычий сывороточный альбумин (БСА, Reanal), сахарозу (α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 2)- β -D-фруктофураноза, ICN), α -лактозу (β -D-галактопиранозил-(1 \rightarrow 4)- α -D-глюкопираноза, ICN), α , α -трегалозу (α -D-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 1)- α -D-глюкопираноза, выделенная из *Saccharomyces cerevisiae*). Системы БСА – дисахарид готовили растворением БСА в растворе дисахаридов, соотношение компонентов составляло 2:1 по сухой массе. Полученные растворы по каплям вносили в жидкий азот, образовавшиеся шарики переносили в пробирки и высушивали под вакуумом на аппарате “Virtis” (США) при температуре конденсора -58°C и давлении в системе от 2 до 8 Па в течение 20 ч.

Лиофильно высушенные образцы помещали в эксикатор с дистиллированной водой на разные промежутки времени с целью получения образцов с различной влажностью. Влажностное содержание сухих и увлажненных образцов (W , % на сухую массу) контролировали методом досушивания до постоянной массы при температуре 105°C .

ЯМР-релаксационные характеристики протонов сухих и увлажненных образцов определяли на частоте 90 МГц на приборе SXP-100 (“Bruker”, ФРГ) с использованием быстродействующего аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Анализировали спады свободной индукции (ССИ) после воздействия 90-градусного высокочастотного импульса. Длительность импульса составляла 2.5 мкс, период запуска равнялся 3 с, число накоплений 10. Время математической обработки составляло 10 с. Все амплитуды за вычетом базовой линии записывались в 1024 канала АЦП (0.5 мкс/точку). Величину T_1 протонов сухих веществ измеряли с помощью импульсной последовательности 90° – τ – 90° –ССИ, стробирование амплитуды сигнала производили в интервале от 10 до 20 мкс; T_2 протонов воды измеряли по спаду ССИ в интервале от 50 до 70 мкс.

Эксперименты проводили в трехкратных повторностях. Достоверность расчетов составляла 95%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе измерений лежит способ определения влажности сухих веществ методом импульсного ЯМР [30]. На рис. 1 представлено графическое изображение сигнала ССИ от протонов образца. Сигнал состоит из двух компонент с разными временами релаксации. Медленная экспоненциальная компонента относится к протонам воды, а быстрая компонента – к протонам сухого вещества. Гауссова форма быстрой компоненты ССИ и характерный выгнутый при переходе к экспоненциальной части сигнала однозначно под-

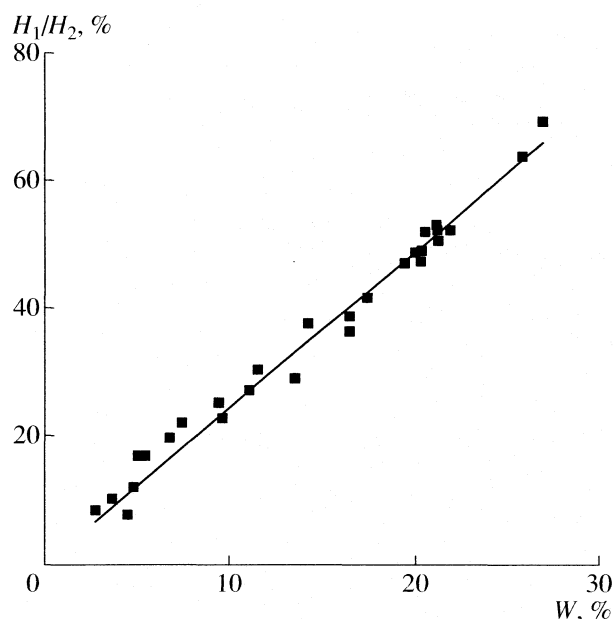


Рис. 2. Зависимость H_1/H_2 от влагосодержания для БСА.

тверждают отнесение этой компоненты к жестко фиксированным протонам. Амплитуда H_1 медленной компоненты в начальный момент времени отражает количество протонов воды в пробе, а амплитуда H_2 быстрой компоненты в начальный момент времени соответствует количеству протонов сухого остатка. Компьютерная программа обработки релаксационных кривых позволяла сразу определять отношение сигнала от протонов воды к сигналу от протонов сухого остатка H_1/H_2 для образцов с разным содержанием воды W .

График зависимости H_1/H_2 от влагосодержания для БСА представлен на рис. 2. Он имеет вид прямой линии с углом наклона к оси абсцисс 2.27 ± 0.05 . Для композиций БСА – дисахарид (рис. 3) наблюдался излом прямой линии в районе влагосодержания $W \approx 12\%$, а наклон первого участка графика составил величину 1.24 ± 0.09 . При влажности выше 12% наблюдалось более сильное возрастание амплитуды медленной компоненты ССИ и соотношения амплитуд H_1/H_2 . При этом происходило снижение амплитуды быстрой компоненты ССИ. Поскольку H_2 определяет количество протонов твердой (сухой) части образца, то это означало, что некоторая доля этих протонов перешла в подвижную (“жидкую”) фазу. Так как в состав твердой фазы входили БСА и дисахарид, то дополнительный сигнал мог относиться к протонам либо белка, либо сахара. Однако зависимость H_1/H_2 от влажности для чистого БСА представляла собой прямую линию (рис. 2), и возрастание соотношения амплитуд для увлажняемого белка происходило равномерно за

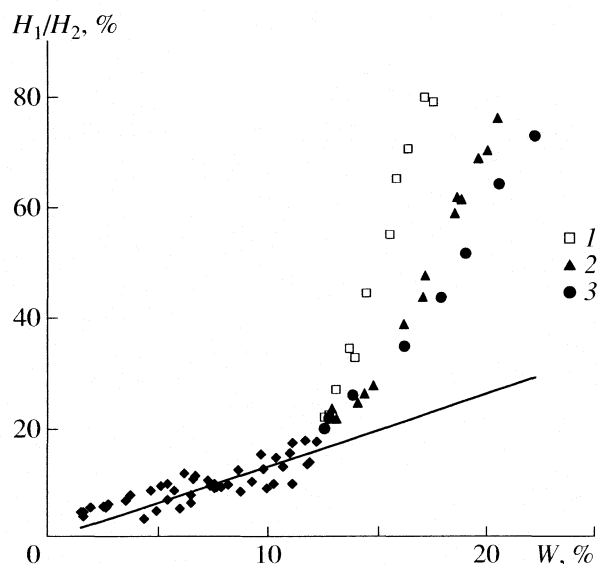


Рис. 3. Зависимость H_1/H_2 от влагосодержания для систем БСА–сахароза (1), БСА–лактоза (2), БСА–трегалоза (3).

счет роста количества воды в пробе. Поэтому источником дополнительного сигнала медленной компоненты ССИ в композициях БСА–дисахариды могут быть только протоны сахара.

При влажности $\approx 12\%$ состав всех трех систем БСА–дисахарид одинаков: 1 г белка, 0.5 г сахара и 0.18 г воды, т.е. на один моль белка приходится 100 молей сахара и 700 молей воды (7 молекул воды на 1 молекулу сахара). Как будет показано ниже, только часть из этих семи молекул воды (три или четыре) взаимодействует непосредственно с сахаром, остальные (четыре или три), по-видимому, связаны с белком. С учетом этих исходных величин мы попытались рассчитать количество сахара, перешедшего в подвижную фазу при влагосодержании системы БСА–дисахарид выше 12%.

На графике рис. 3 ординатой является значение H_1/H_2 , которое можно записать как отношение числа протонов воды к числу протонов сухого остатка в пробе:

$$y = \frac{H_1}{H_2} = \frac{k_{H_2O} P_{H_2O}}{k_c P_c}, \quad (1)$$

где k_{H_2O} – доля протонов в молекуле воды, равная 0.111, P_{H_2O} – масса воды в образце, P_c – масса сухого остатка в образце, k_c – доля протонов сухого остатка БСА–дисахарид.

В табл. 1 представлена схема расчета k_c на примере системы БСА–сахароза. Аминокислотный состав БСА взят из [31].

Таблица 1. Расчет доли протонов сухого остатка в системе БСА–сахароза

| Аминокислота | Формула | <i>M</i> | α , % | γ | β |
|--------------------|----------------------|----------|--------------|----------|---------|
| Аланин | $C_3H_7NO_2$ | 89 | 6.25 | 0.070 | 0.0044 |
| Глицин | $C_2H_5NO_2$ | 75 | 1.82 | 0.052 | 0.0009 |
| Валин | $C_5H_{11}NO_2$ | 117 | 5.92 | 0.091 | 0.0054 |
| Лейцин | $C_6H_{13}NO_2$ | 131 | 12.27 | 0.098 | 0.0119 |
| Изолейцин | $C_6H_{13}NO_2$ | 131 | 2.61 | 0.098 | 0.0025 |
| Пролин | $C_5H_9NO_2$ | 115 | 4.75 | 0.072 | 0.0034 |
| Фенилаланин | $C_9H_{11}NO_2$ | 165 | 6.59 | 0.048 | 0.0040 |
| Триптофан | $C_{11}H_{12}N_2O_2$ | 204 | 0.68 | 0.054 | 0.0037 |
| Серин | $C_3H_7NO_3$ | 105 | 4.23 | 0.057 | 0.0024 |
| Треонин | $C_4H_9NO_3$ | 119 | 5.83 | 0.069 | 0.0040 |
| Цистин | $C_6H_{12}N_2O_4S_2$ | 240 | 5.73 | 0.045 | 0.0026 |
| Цистеин | $C_3H_7NO_2S$ | 121 | 0.3 | 0.048 | 0.0001 |
| Метионин | $C_5H_{11}NO_2S$ | 149 | 0.81 | 0.070 | 0.0006 |
| Аргинин | $C_6H_{14}N_4O_2$ | 174 | 5.90 | 0.77 | 0.0045 |
| Гистидин | $C_6H_9N_3O_2$ | 155 | 4.0 | 0.051 | 0.0020 |
| Лизин | $C_6H_{14}N_2O_2$ | 146 | 12.82 | 0.094 | 0.0120 |
| Аспарагиновая к-та | $C_4H_7NO_4$ | 133 | 10.91 | 0.043 | 0.0047 |
| Глутаминовая к-та | $C_5H_9NO_4$ | 147 | 16.5 | 0.048 | 0.0090 |
| Тирозин | $C_9H_{11}NO_3$ | 181 | 5.06 | 0.055 | 0.0028 |
| Сахароза | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | 342 | – | 0.064 | – |

Обозначения: *M* – молекулярная масса, α – содержание аминокислоты в БСА, γ – доля протонов в аминокислоте, β – доля протонов от аминокислоты в БСА. Суммарная доля протонов БСА – 0.0779, доля протонов системы (2/3 весовые части БСА + 1/3 весовая часть сахарозы) – 0.0734.

Так как при увлажнении сухого БСА мы не обнаружили дополнительной подвижности протонов, а зависимость H_1/H_2 от *W* представляет собой прямую линию с постоянным наклоном (рис. 2), то очевидно, что в композиции БСА–сахароза при *W* выше 12% в подвижную фазу перешла только сахароза. Тогда значение *y* возросло на Δy , масса подвижной фазы возросла на величину $(k_{H_2O}\Delta P_{H_2O} + k_{сах}\Delta P_{сах})$, а масса сухого остатка уменьшилась на массу сахарозы, перешедшей в подвижную фазу, $\Delta P_{сах}$. Получаем:

$$y + \Delta y = \frac{k_{H_2O}(P_{H_2O} + \Delta P_{H_2O}) + k_{сах}\Delta P_{сах}}{k_c(P_c - \Delta P_{сах})}, \quad (2)$$

где $k_{сах}$ – доля протонов в молекуле сахарозы: $k_{сах} = 0.064$.

Вес перешедшей в подвижную фазу сахарозы связан с увеличением количества воды выше 12%, в котором и происходит “растворение”, уравнением:

$$\Delta P_{сах} = c\Delta P_{H_2O}, \quad (3)$$

где *c* – число граммов сахарозы, “растворившейся” в одном грамме воды. Подставив выражение (3) в (2), поделив обе части последнего на P_c и учитывая, что отношение $P_{H_2O}/P_c = x$ (влажность), а также полагая, что вес сахарозы, перешедшей в подвижную фазу, мал по сравнению с весом сухого остатка ($c\Delta x \ll 1$), получаем:

$$\Delta y = \frac{k_{H_2O}\Delta x + k_{сах}c\Delta x}{k_c}. \quad (4)$$

Выражение для определения количества сахара, “растворившегося” в одном грамме воды *c*, имеет вид:

$$c = \frac{(\Delta y/\Delta x)k_c - k_{H_2O}}{k_{сах}}, \quad (5)$$

где $\Delta y/\Delta x$ представляет собой наклон второго линейного участка зависимости H_1/H_2 от *W*. Подробную схему вывода (5) можно найти в [32]. Используя экспериментальные значения $\Delta y/\Delta x$ для исследуемых систем и теоретически рассчитанные значения *k* для сухого остатка БСА–сахароза, са-

харозы и воды, мы получили число граммов “растворившегося” сахара при влажности выше 12% и рассчитали количество молекул воды, приходящееся на одну молекулу сахара при переходе его в подвижное состояние (табл. 2).

Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что значения наклона второго участка зависимости $H_1/H_2 = f(W)$ для композиций БСА–дисахарид уменьшаются в ряду сахароза–лактоза–трегалоза. В таком же порядке уменьшается количество сахара, перешедшего в подвижную фазу и внесшего вклад в медленную компоненту ЯМР-сигнала (табл. 2). Последний столбец показывает количество молекул воды, необходимых для появления вращательно-трансляционной подвижности одной молекулы дисахарида как целого при повышении влажности образцов выше 12%.

Для сахарозы необходимо две молекулы воды, для лактозы – три, в то время как для трегалозы – четыре. Это количество является дополнительным к тем семи молекулам воды, которые соответствуют влажности в точке излома. При этом необходимо иметь в виду, что в процесс “растворения” вовлекаются не все молекулы сахара одновременно, а подвижность приобретают последовательно одна молекула за другой по мере возрастания влажности. Значение $W \approx 12\%$ является верхним критическим значением влажности, при котором в системе в данных условиях еще сохраняется жесткость и не регистрируется трансляционная подвижность молекул сухих веществ. Молекулы же воды, напротив, способны к пространственному перемещению внутри сухого образца, начиная с самых низких уровней влажности.

Как же развиваются события в сухой системе при ее увлажнении? Чтобы обсудить возможные варианты, рассмотрим процесс лиофилизации подробнее, начиная с подготовки образцов. Известно, что уже при смешивании растворов белка и сахара их молекулы вступают во взаимодействие путем образования водородных связей [11, 33]. При этом молекулы сахара вытесняют молекулы воды из приповерхностного слоя белка за счет большей энергии взаимодействия и возможности

Таблица 2. Результаты расчета количества сахара, перешедшего в подвижную фазу для комплексов БСА–сахароза (I), БСА–лактоза (II), БСА–трегалоза (III)

| Комплекс | $\Delta y/\Delta x$ | c , г | N |
|----------|---------------------|---------|---------------|
| I | 10.3 ± 0.7 | 10.0 | 2.1 ± 0.2 |
| II | 7.1 ± 0.7 | 6.4 | 3.1 ± 0.3 |
| III | 5.8 ± 0.2 | 4.9 | 4.3 ± 0.3 |

Обозначения: $\Delta y/\Delta x$ – наклон второго участка, c – количество сахара, рассчитанное по (5), N – количество молекул воды на одну молекулу сахара.

образовывать с белком одновременно две и более водородных связи. Этому способствует подходящее взаимное расположение и пространственная ориентация гидрофильных групп на поверхности белка и ОН-групп сахара. Наиболее подходящими комплементарными свойствами к белку, как, впрочем, и к другим биополимерам, обладает трегалоза, меньшее сродство имеют лактоза и сахароза. Это объясняется специфическим строением их молекул (рис. 4) [34, 35]. Аксиальное положение ОН-группы при четвертом атоме углерода в остатке галактопиранозы, соединенной β -(1 \rightarrow 4)-гликозидной связью с остатком глюкопиранозы, приводит к нарушению симметрии в молекуле лактозы. Кроме того, она обладает восстанавливающими свойствами (имеет свободную ОН-группу при первом атоме углерода остатка глюкозы). Наличие в молекуле сахарозы остатков глюкопиранозы и фруктофуранозы, соединенных α -(1 \rightarrow 2)- β -гликозидной связью, делает ее полностью несимметричной, а отсутствие редуцирующей группы – реакционностойкой в реакциях Майяра. И лишь молекула трегалозы является полностью симметричной относительно α -(1 \rightarrow 1)- α -гликозидной связи, не имеет редуцирующей группы и почти идеально вписывается в гексагональную упаковку молекул воды.

Именно поэтому молекулы белка “не замечают” удаления воды при высушивании, так как

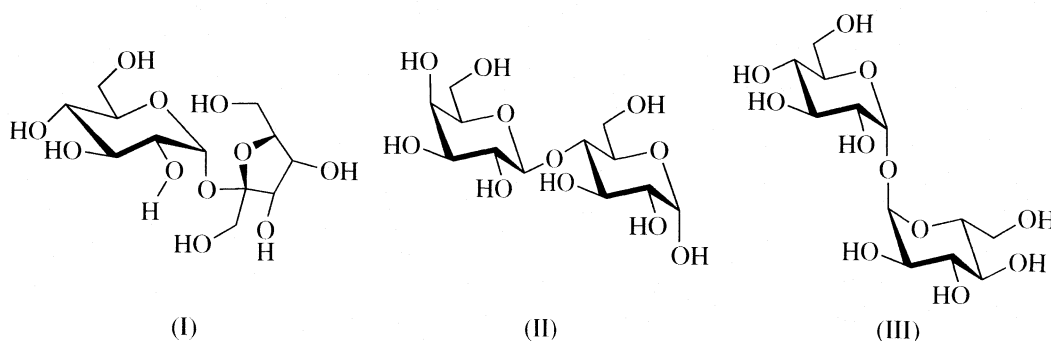


Рис. 4. Структурные формулы дисахаридов: I – сахароза, II – α -лактоза, III – α,α -трегалоза.

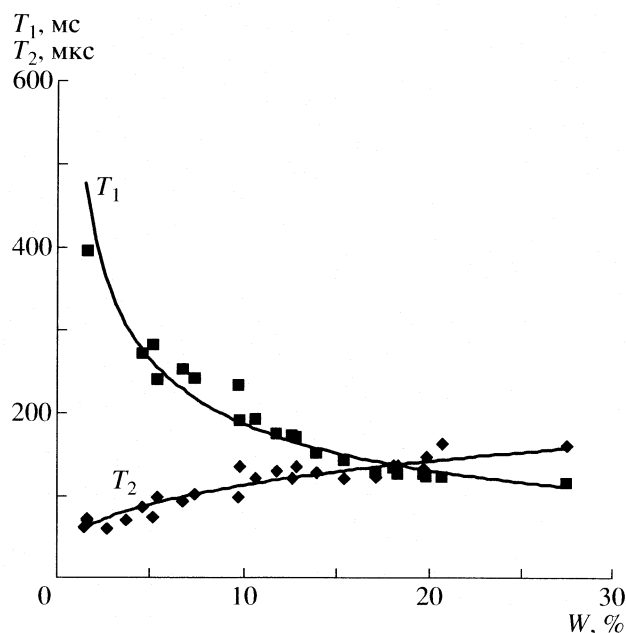


Рис. 5. Зависимость T_1 протонов сухого вещества и T_2 протонов воды от влагосодержания для системы БСА–трегалоза.

поддерживающий каркас из молекул трегалозы практически полностью имитирует структуру водородных связей гидратной оболочки [36, 37]. Некоторое число небольших по размерам молекул воды требуется, чтобы “удлинить” водородные связи сахара для лучшей подгонки к форме поверхности и заполнить мелкие полости в белковой глобуле. Эти молекулы воды участвуют в образовании как минимум двух водородных связей и при этом в значительной степени утрачивают способность к трансляционной диффузии. Они как бы “защемляются” между молекулами белка и окружающего его сахарного каркаса. После замораживания и удаления свободной воды путем сублимации “защемленные” молекулы воды участвуют в поддержании жесткости сухой таблетки, что способствует длительному сохранению нативной структуры белка. Некоторые авторы полагают [38], что биозащитная эффективность трегалозы объясняется присутствием в системе трегалоза–вода структуры, более упорядоченной на наноскопическом уровне, способной подстраиваться под неровную поверхность биомолекулы и создавать наиболее жесткую, по сравнению с системой сахароза–вода, структуру. Эти различия приводят к появлению тонких нюансов в воздействии дисахаридов на биологические системы при высушивании.

При замораживании белково-сахарных растворов объемная вода образует аморфные структуры и кристаллы льда, размеры которых зависят в основном от исходной концентрации раство-

ренных веществ и скорости замораживания [39]. В дальнейшем при высушивании из замороженного состояния и строгом соблюдении технологического режима сушки (исключении подтаивания) объем образцов остается практически неизменным. При этом внутри сухой матрицы образуются пустоты (поры, каналы), занимаемые ранее кристаллами и аморфными структурами льда. Благодаря этим каналам внутренний объем и поверхность пор легко доступны для компонентов внешней атмосферы, включая пары воды. Это позволяет достаточно просто изменять содержание влаги в лиофилизированных материалах, помещая их в эксикаторы с различным давлением паров воды (RH). Минимальную остаточную влажность лиофилизированной биомассы сохраняют путем немедленной герметизации образцов сразу после окончания сушки.

Как следует из данных рис. 5, время спин-решеточной релаксации T_1 протонов сухих веществ (белка и сахара) максимально при минимальной влажности образцов. Это свидетельствует о низкой подвижности молекул и высокой жесткости матрицы сухих веществ при низкой влажности. Аналогичный результат получен в [29] методами ЯМР твердого тела и рентгеновской дифрактометрии порошков. В этих опытах растворы лизоцима с трегалозой и сахарозой высушивали распылением и выдерживали длительное время в абсолютно сухой атмосфере (0% RH). Результаты исследования ЯМР-релаксации на ядрах ^{13}C и ^1H показали, что присутствие достаточного количества сахара уменьшило молекулярную подвижность аморфных композиций, указывая на тесную ассоциацию белка и сахара. Выдержка же смесей сахар–лизоцим в соотношениях 1:1 и 9:1 во влажной атмосфере (75% RH) вместе с увеличением влажности образцов привела к разделению фаз сахара и белка, причем часть сахара оказалась в кристаллическом состоянии. Другая часть сахара в этих образцах оставалась аморфной и находилась в тесной связи с лизоцимом. Склонность сахарозы и трегалозы к кристаллизации, по утверждению авторов [29], была примерно одинаковой.

Наши результаты также свидетельствуют о том, что добавление сахара к белковой системе снижает количество подвижных протонов в композиции белок–сахар и ведет к возрастанию жесткости системы. Любой из добавленных дисахаридов снижает долю подвижных протонов в системе по сравнению с чистым белком. Наклоны графиков зависимости $H_1/H_2 = f(W)$ для БСА (рис. 2) и систем БСА–дисахарид (рис. 3) при влагосодержании ниже 12% отличаются почти вдвое (2.27 и 1.24 соответственно), что нельзя объяснить только возрастанием массы сухого остатка из-за добавления сахара. При одной и той же влажности чистый белок имеет более высокое значение относитель-

ной доли подвижных протонов, чем система блок–сахар. Этот факт может указывать на образование связей сухое вещество–вода посредством образования, например, гидратов и иммобилизации молекул воды сахарами. На такое явление указывали и разработчики биологических стандартов ВОЗ [40]. Несмотря на одинаковую скорость поглощения влаги, лиофилизированный альбумин оказывался более гигроскопичным, чем лиофильно высушенные лактоза и трегалоза, а заниженные значения адсорбции для дисахаридов объясняются невозможностью удалить гидратную воду даже при длительном высушивании над пятиокисью фосфора (0% RH) [40].

Адсорбция воды из влажной атмосферы приводила к увеличению подвижности компонентов в лиофилизированных образцах. Об этом свидетельствует монотонное уменьшение времени спин-решеточной и возрастание времени спин-спиновой релаксации протонов сухой матрицы при постепенном возрастании влажности в системе (рис. 5). Надо полагать, что молекулы воды свободно проникают вглубь сухой матрицы по каналам, образовавшимся при сублимации влаги в процессе лиофилизации. В первую очередь они занимают высокоэнергетичные вакансии на поверхности белка и границах раздела аморфной и кристаллической фаз сахара, где льдоподобная ажурная решетка из молекул сухого сахара существенно деформирована, и лишь затем проникают вглубь решетки, раздвигая молекулы сахара и увеличивая их подвижность. Как следует из данных рис. 3, молекулы воды легче проникают в далекую от совершенства решетку сахарозы, труднее – в более близкие к гексагональной упаковке решетки лактозы и трегалозы.

По данным ЯМР и ДСК дисахариды и, в частности, трегалоза способны кристаллизоваться уже при комнатных температурах, а степень их кристаллизации зависит от исходной концентрации сахара, температуры и времени выдержки до замораживания свежеприготовленного раствора [41]. Таким образом, еще до лиофилизации создаются условия для формирования в образцах в процессе замораживания аморфных областей, включающих молекулы белка с прилегающей сахарной оболочкой, и областей аморфного и кристаллического сахара.

В исследованном нами диапазоне влажности до 0.2 г воды на 1 г сухого вещества в порах и каналах сухой матрицы еще не наблюдается капиллярной конденсации водяных паров, и они остаются не заполненными водой. Истинного растворения сахара при таких влажностях еще не происходит, образцы остаются твердыми/хрупкими и сохраняют объем. Однако возрастание подвижности компонентов сухой системы увеличивает вероятность перекристаллизации сахара,

что приводит к уменьшению объема аморфной фазы и возрастанию размера кристаллов сахара, что отрицательно влияет на сохранение “живой” конформации белка. Кроме того, по литературным данным, при этом увеличивается скорость взаимодействия реакционно-способных групп белков с редуцирующими группами сахаров (реакции Майяра), что приводит к так называемому неферментативному потемнению продуктов [42, 43].

Авторы [28] получили прямые доказательства того, что “живой” белок, в данном случае лизоцим, лиофилизированный с большим количеством лактозы и трегалозы (по 20 и 80%), сохраняет свою структуру при минимальном содержании остаточной влаги. Изучая методами ЯМР твердых тел суженные спектры и времена релаксации атомов углерода и протонов белка, они установили, что внутримолекулярные динамические характеристики лизоцима остаются практически неизменными в широком диапазоне относительных влажностей атмосферы (от 0 до 98%) и содержания абсорбированной влаги в образцах (от 2 до 50%). Более того, времена ЯМР релаксации $T_{1\rho}$ и T_1 атомов углерода и протонов “сухого” белка слабо изменялись и при полном растворении порошков лизоцим-трегалоза, когда белок возвращался в родное водное окружение. Таким образом, еще раз подтверждается наблюдение, что белок способен сохранять нативную конформацию при высушивании “не замечая” подмены почти всей воды в системе на молекулы “сухого” сахара.

Влагосодержание, при котором начинается относительное увеличение ЯМР-сигнала при увлажнении сухих систем, называют точкой мобилизации, а соответствующее количество влаги – “нерастворяющей” водой [44]. В работе [42] методом ЯМР исследовали системы агар–сахароза и крахмал–сахароза. Авторы установили, что минимальная влажность, при которой наблюдается увеличение сигнала, составляет величины 33.5 и 23 г воды на 100 г сухой массы соответственно. Немного позже было показано, что количество “нерастворяющей” воды в системе с крахмалом тем больше, чем больше радиус молекулы растворимого вещества [45]. Это явление связывали со стерическим фактором: из-за большого размера молекулы сахара не могут войти в заполненные водой капилляры белка, такая вода не действует как растворитель. В нашей работе использовались только дисахариды. Поскольку размеры молекул сахарозы, лактозы и трегалозы практически одинаковы, то и доля “нерастворяющей” воды в трех системах одна и та же (≈ 12 г на 100 г сухой массы).

Вода, даже в экстремально малом количестве, способна вызывать внутримолекулярные конформационные изменения молекул других ве-

ществ, и даже весьма низкая подвижность, в свою очередь, способна влиять на скорость мономолекулярных реакций в сухой системе. Вероятность протекания различных процессов в сухой биомассе возрастает многократно, когда вещества становятся подвижными. Неферментативные реакции, протекающие в биологических и пищевых системах при пониженной влажности, имеют максимальную скорость именно в точке мобилизации [40, 42]. Они сопровождаются потерей существенных аминокислот и образованием мутагенных соединений, синтез которых полностью ингибируется в деаэрированных условиях, а в результате образуются нерастворимые соединения коричневого цвета разной структуры, горькие на вкус, а также летучие вещества, меняющие вкусовые свойства продукта [43]. Конечно, даже присутствие трегалозы не может обеспечить полного исчезновения подвижности выше критической влажности, но она может свести ее к минимуму посредством образования прочной связи с молекулами воды.

Таким образом, анализ амплитуды и формы ССИ протонов белковых систем, лиофилизированных в присутствии дисахаридов, позволяет определить соотношение числа протонов воды и протонов сухих веществ, а также измерить их времена ЯМР-релаксации. По-существу, таким образом определяется не только остаточная влажность и сухой остаток образцов, если пользоваться терминами, принятыми в биотехнологии сухих биопрепаратов, но и дается характеристика состояния сухого материала и остаточной влаги, что существенно расширяет и уточняет существующие представления о взаимодействии компонентов сухих систем непосредственно при низкой влажности. Еще раз подчеркнем, что при таком анализе не нарушается герметизация образца, сохраняется уровень влажности и газовый состав атмосферы и анализируемый материал не испытывает каких-либо вредных воздействий, могущих повлиять на его свойства.

Полученные в настоящей работе результаты полностью согласуются с известными литературными данными о механизме защитного действия дисахаридов и в то же время существенно дополняют их в части описания процесса инициации растворения дисахаридной ксерозащитной матрицы при постепенном увлажнении лиофилизированных белков. Выбор в качестве ксеропротекторов сахарозы, лактозы и трегалозы, имеющих одинаковую брутто-формулу и соответственно одинаковую молекулярную массу, одинаковое количество атомов углерода, кислорода и водорода, одинаковую способность образовывать до восьми водородных связей, но имеющих разную структуру, в очередной раз показал, что физико-химические свойства веществ кардинальным образом зависят от пространственного строения их молекул. Как следствие, они обладают разными

растворимостями и способностями к кристаллизации при сопоставимых концентрациях и температурах.

В наших опытах это проявилось в разной степени возрастания подвижности молекул дисахаридов при увеличении влажности лиофилизированных образцов. Сильнее других препятствовала “растворению” трегалоза. Логично предположить, что при кристаллизации трегалозы в формировании кристаллической решетки принимают участие все восемь водородных связей, которые способна образовывать эта молекула. Как упоминалось выше, эта решетка хорошо вписывается в гексагональную структуру льда, чем и объясняется ее высокая защитная эффективность при замораживании и высушивании биологических объектов. Судя по тому, что для “растворения” лактозы требуется на одну, а для сахарозы – на две молекулы воды меньше, чем для трегалозы, кристаллические решетки этих дисахаридов, по-видимому, образуются с участием не более семи и шести водородных связей соответственно, что объясняется асимметрией этих молекул. Следовательно, кристаллические структуры сахарозы и лактозы более рыхлые и легче поддаются проникновению в них молекул воды. Трансляционную подвижность молекулы сахаров могут приобретать только в случае, когда все прямые связи между соседними молекулами заменены водными мостиками. Как было показано выше, для проявления подвижности при влажности более 12% для сахарозы необходимо дополнительно две, для лактозы – три, для трегалозы – четыре молекулы воды на каждую молекулу сахара. Из этого следует, что недостающие четыре водных мостика, необходимых для разобщения молекул дисахаридов, были образованы во всех исследованных системах ранее при повышении влажности образцов от минимально достижимой до $\approx 12\%$.

В заключение еще раз обратим внимание на то, что в своей работе мы использовали рутинный для многих современных лабораторий метод ЯМР-релаксации на протонах. Это указывает на возможность широкого применения этого метода ЯМР, в том числе и в заводских лабораториях, для анализа различных фармацевтических и других биотехнологических продуктов, получаемых методом лиофилизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crowe J.H., Oliver A.E., Tablin F. // *Integr.* 2002. V. 42. P. 497.
2. Crowe J.H. // *Comp. Biochem. Physiol.* 2002. V. 131A. P. 505.
3. Лукомская И.С. // *Успехи биологической химии*. М.: Наука, 1964. Т. 6. С. 142.
4. Block W. // *Science Progress*. 2003. V. 86. № 1/2. P. 77.

5. Crowe J.H., Carpenter J.F., Crowe L.M. // Rev. Physiol. 1998. V. 60. P. 73.
6. Стоянова Л.Г., Аркадьева З.А. // Микробиология. 2000. Т. 69. № 1. С. 98.
7. Williams N.A., Polli G.P. // J. Parenteral Science and Technology. 1984. V. 38. № 2. P. 48.
8. Pereira P.A.A., Oliver A., Bliss F.A. et al. // Res. Agropec. Bras. 2002. V. 37. P. 831.
9. Leslie S.B., Israeli E., Lighthart D. et al. // Appl. Env. Microb. 1995. V. 61. № 10. P. 3592.
10. Pan J., Chen X.L., Shun C.Y. et al. // Protein and Peptide Letters. 2005. V. 12. № 4. P. 375.
11. Sampredo J.G., Uribe S. // Mol. Cell. Biochem. 2004. V. 256. № 1–2. P. 319.
12. Kaushik J.K., Bhat R. // J. Biol. Chem. 2003. V. 278. № 29. P. 26458.
13. Wolkers W.F., Looper S.A., McKiernan A.E. et al. // Mol. Membr. Biol. 2002. V. 19. № 3. P. 201.
14. Secundo F., Carrea G. // Biotech. Bioeng. 2005. V. 92. № 4. P. 438.
15. Tzannis S.T., Prestrelski S.J. // J. Pharm. Sci. 1999. V. 99. № 3. P. 351.
16. Ricker J.V., Tsvetkova N.M., Wolkers W.F. et al. // Biophys J. 2003. V. 84. № 5. P. 3045.
17. Crowe J.H., Tablin F., Wolkers W.F. et al. // Chem. Phys. Lipids. 2003. V. 122. № 1–2. P. 41.
18. Pereira C.S., Lins R.D., Chandrasekhar I. et al. // Biophys. J. 2004. V. 86. № 4. P. 2273.
19. Wolkers W.F., Tablin F., Crowe J.H. // Comp. Biochem. Physiol. A. Mol. Integr. Physiol. 2002. V. 131. № 3. P. 535.
20. Forbes R.T., Davis K.G., Hindle M. et al. // J. Pharm. Sci. 1998. V. 87. № 11. P. 1316.
21. Higashiyama T. // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 7. P. 1263.
22. Allison S.D., Chang B., Randolph T.W., Carpenter J.F. // Arch. Biochem. Biophys. 1999. V. 365. № 2. P. 289.
23. Timasheff S.N. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2002. V. 99. № 15. P. 9721.
24. Belton P.S., Gil A.M. // Biopolymers. 1994. V. 34. № 7. P. 957.
25. Franks F. // Cryo-Letters. 1990. V. 11. № 2. P. 93.
26. Sun W.Q., Leopold A.C., Crowe L.M., Crowe J.H. // Biophys. J. 1996. V. 70. № 4. P. 1769.
27. Crowe L.M., Reid D.S., Crowe J.H. // Ibid. 1996. V. 71. № 4. P. 2087.
28. Lam Y.H., Bustami R., Phan T. et al. // J. Pharm. Sci. 2002. V. 91. № 4. P. 943.
29. Suihko E.J., Forbes R.T., Apperley D.C. // Eur. J. Pharm. Sci. 2005. V. 25. № 1. P. 105.
30. Щенкин В.Д., Волков В.Я., Руденко Ю.Г. и др. Способ определения остаточной влажности в сухих веществах импульсным методом ядерного магнитного резонанса: А. с. № 1497538 // БИ. 1989. № 28. С. 196.
31. Белки. В 3 т. / Под ред. Г. Нейрата и К. Бэйли. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. Т. 3. Ч. 1. С. 324.
32. Федюкина Г.Н. Оценка качества сухих биопрепаратов методом ЯМР-релаксации: Дис ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 145 с.
33. Jacob S., Shirwaikar A.A., Srinivasan R.R. et al. // Indian J. Pharmaceutical Sciences. 2006. V. 68. № 2. P. 154.
34. Lehmann Jochen. Carbohydrates: Structure and Biology. Thieme. 1998.
35. Collins P.M., Ferrier R.J. Monosaccharides: Their Chemistry and Their Roles in Natural Products. N.Y.: John Wiley & Sons, 1998.
36. Волков В.Я. // Микробиология. 1994. Т. 63. № 1. С. 5.
37. Crowe J.H., Crowe L.M., Carpenter J.F. et al. // Biochim. Biophys. Acta. 1988. V. 947. № 2. P. 367.
38. Branca C., Magazu S., Maisano G. et al. // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 1444.
39. Thomas M.E., Scher J., Desobry S. // J. Dairy Sci. 2004. V. 87. № 5. P. 1158.
40. Tarelli E., Elphick A.D., Gostick J.D., Stammers R.P. // J. Biol. Standard. 1987. V. 15. № 2. P. 331.
41. Gallo A., Mazzobre M.F., Buera M.P., Herrera N.L. // Latin American Applied Research. 2003. V. 33. № 2. P. 97.
42. Duckworth R.B., Kelly C.E. // J. Food Technology. 1973. V. 8. P. 105.
43. Glomb M.A., Pfahler C. // J. Biol. Chem. 2001. V. 276. № 45. P. 41638.
44. Вода в пищевых продуктах / Под ред. Р.Б. Дакуорта. М.: Пищевая пром-ть, 1980. 376 с.
45. Duckworth R.B. Solute Mobility in Relation to Water Content and Water Activity. in: Water Activity: Influences on Food Quality / Ed by L.B. Roeland, G.F. Stewart. N.Y.: Acad. Press, 1981. P. 295.

УДК 541.128

THE INFLUENCE OF MALATHION AND ITS DECOMPOSITION PRODUCTS ON FREE AND IMMOBILIZED ACETYLCHOLINESTERASE

© 2008 D. Krstić*, M. Čolović**, M. B. Kralj***, P. Trebše***, K. Krinulović**, V. Vasić**

*Institute of Chemistry; School of Medicine, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

**Department of Physical Chemistry, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia

***Nova Gorica Polytechnic, Laboratory for Environmental Research, Nova Gorica, Slovenia

E-mail: evasic@vin.bg.ac.yu

Received February 23.2007

Abstract – The influence of malathion and its four main degradation products found in irradiated solutions: malaoxon, isomalathion, diethyl maleate and O,O-dimethyl phosphate on free and immobilized bovine erythrocytes acetylcholinesterase was investigated. The concentration-dependent responses to malathion and its related organophosphates, malaoxon and isomalathion of both used AChE bioassays were obtained. The IC_{50} values for free-immobilized AChE $(3.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ M/ $(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-4}$, $(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ / $(3.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ M and $(3.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ M/ $(2.7 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ M were obtained in the presence of malathion, malaoxon and isomalathion, respectively. However, diethyl maleate inhibited the AChE activity at concentrations ≥ 10 mM, while O,O-dimethylphosphate did not noticeably affect the enzyme activity at all investigated concentrations. The relationship between the structure of the compounds and their potency to inhibit the enzyme activity was discussed.

INTRODUCTION

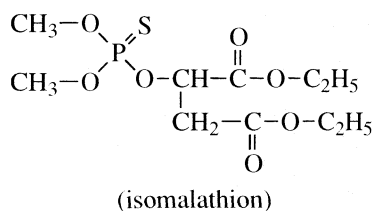
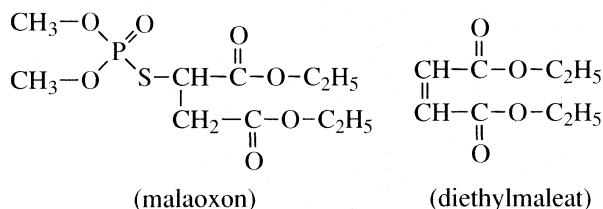
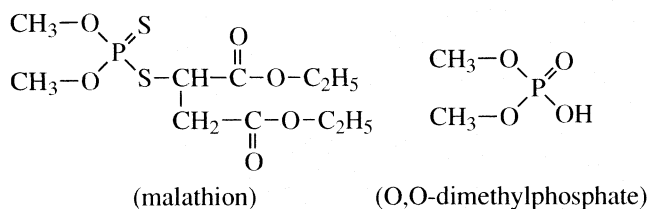
Organophosphorus (OP) compounds such as malathion, chlorpyrifos, parathion are commonly used as insecticides for over 50 years. OPs work by attacking the nervous system; they are essentially a nerve poisons. Specifically, these compounds inhibit acetylcholinesterase (AChE, EC 3.1.1.7), enzyme involved in the hydrolysis of the neurotransmitter, acetylcholine (ACh) at cholinergic synapses in the central and peripheral nervous systems (cholinergic syndrome) [1–3].

Organophosphates are preferred in agriculture because of their relatively low persistence in the environment, but they are indiscriminate pesticides and highly toxic to animals and humans. Besides acute (short term) toxic effects based on acetylcholinesterase inhibition which leads to accumulation of acetylcholine, chronic low-level exposure to has been implicated as a causal factor in a variety of different forms of human ill-health involving the nervous or immune systems [4]. Some of OP compounds are mutagenic, carcinogenic [5–10], has been implicated in vision loss, kidney [11] and lung damage [12]. The toxicity of some organophosphates, of malathion for example, is increased by its break-down products releasing within an organism or in sunlight [13].

When applied, OPs usually completely removed by physico-chemical water treatment methods before get-

ting into the potable water. The use of oxidation procedures or irradiation methods to remove organophosphates leads to different chemical transformations, e.g. hydrolysis, oxidation and isomerisation [14]. The survey of pesticides trace amounts usually includes monitoring of parent OP compounds, but more polar, water-soluble transformation products (oxons) which can be high toxic, are usually not target analytes in monitoring surveys.

This work deals with the *in vitro* investigation of inhibition of bovine erythrocytes acetylcholinesterase (AChE, EC 3.1.1.7) by malathion, O,O-dimethyl-S-1,2-(diethoxycarbonyl) ethyl phosphorodithioate, and its four main degradation products found in irradiated solutions: malaoxon, isomalathion, diethyl maleate and O,O-dimethyl phosphate. The aim of our work was to investigate the toxic properties of malathion photochemical degradation products, which can be even more toxic than the parent compound. Additionally, obtained results were compared with results obtained by flow-injection analysis (FIA) system containing immobilized bovine erythrocytes acetylcholinesterase, with an aim to test this bioassay as biological component of biosensing system for detection and determination of OPs and their break-down products.



EXPERIMENTAL

Reagents. All chemicals were of analytical grade. Standard solutions of malathion, malaoxon, isomalathion, diethylmaleate and O,O-dimethyl phosphate (0.1 M) were made in ethanol shortly before use. AChE, specific activity 0.28 UI/mg, from bovine erythrocytes was purchased from Sigma Chemicals Co.

AChE assay. The activity of free AChE in the absence (control) and in the presence of investigated pollutants was measured by Ellman procedure [15]. The experiments were performed by single exposure of 320 µg enzyme to inhibitors in final volume 0.634 ml. The control tubes contained the corresponding concentration of ethanol without organophosphate. Acetylthiocholine iodide (AcSChI) was applied as the enzyme substrate in combination with 5,5'-dithio-bis-2-nitrobenzoic acid (DTNB) as a chromogenic reagent. The product 5-thio-2-nitrobenzoate, formed in the reaction of thiocholine (product of enzymatic reaction) and DTNB, was measured at 412 nm (in buffer solution) by use Perkin Elmer Lambda 35 UV VIS spectrophotometer. All measurements were made in triplicate.

Flow-injection analysis (FIA) system used in this work consisted of a HPLC pump (Dionex AMP-1), the injection valve (Waters U6K), bioanalytical column with immobilized AChE equipped with a flow-through cell and detection unit- Perkin Elmer Lambda 35 UV VIS spectrophotometer. AChE was immobilized by cross-linking with glutaraldehyde, bonded to the activated controlled pore glass [16] (10 mg AChE/0.4g glass support) and packed into a bioanalytical column (40 × 4 mm). The specific activity of immobilized enzyme is not changed in respect to the activity of free AChE. To determine the initial (control) enzyme activity (a_0) in the bioanalytical column the mixture of the

enzyme substrate (AcSChI) and chromogenic reagent (DTNB) was injected. The carrier phosphate buffer pH 8, was pumped at flow rate 0.2 ml/min. The absorbance at 412 nm was measured on Perkin Elmer Lambda 35 UV VIS spectrophotometer. After reading of a_0 , the sample containing the selected pesticide was injected. The remaining enzyme activity (a_r) was determined by another injection of the mixture of AcSChI and DTNB. After every reading of the enzyme activity in the presence of OPs, immobilized enzyme was regenerated by five injections of regenerator (4 mM pyridine-2-aldoxime, 2-PAM). All measurements were made in triplicate.

RESULTS AND DISCUSSION

The in Vitro Influence of Malathion and Its Related Compounds on Free AChE Activity

The influence of malathion and its degradation products found in irradiated solutions: malaoxon and isomalathion on free AChE activity was investigated by *in vitro* exposure to the enzyme in the concentration range from 1×10^{-8} to 1×10^{-1} M. Besides, the inhibitory potencies of diethylmaleate and O,O-dimethyl phosphate were also investigated, since these compounds is usually formed due to the chemical conversion or photochemical treatment of the selected organophosphates.

The obtained results show (Fig. 1a), that malathion and its related compounds, except O,O-dimethyl phosphate, inhibit AChE in a concentration-dependent manner but with various potencies. Dependence of the AChE activity, expressed as the percent of control value (obtained without inhibitor) on the concentration of investigated pollutants had a sigmoid shaped in all cases (Fig. 1a). The inhibition parameters of investigated compounds, IC_{50} values and Hill coefficient n_H were determined using the Hill method (Fig. 1b), by linear regression analysis of $\log [a/(100 - a)]$ vs. $\log c_i$ (c_i is the concentration of the inhibitor) plots and are given in

Table 1. Inhibition parameters (IC_{50} values and Hill coefficients n_H) of malathion and its related compounds for free bovine erythrocytes AChE

| Compound | IC_{50} , M sigmoidal fitting | IC_{50} , M | n_H |
|-----------------|------------------------------------|----------------------|---------------|
| | | Hill analysis | |
| Malathion | $(3.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ | 2.5×10^{-4} | 2.1 ± 0.2 |
| Malaoxon | $(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ | 2.2×10^{-6} | 2.1 ± 0.2 |
| Isomalathion | $(3.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ | 3.8×10^{-6} | 1.9 ± 0.3 |
| Diethyl maleate | $(6.0 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ | 9.8×10^{-2} | 1.3 ± 0.1 |

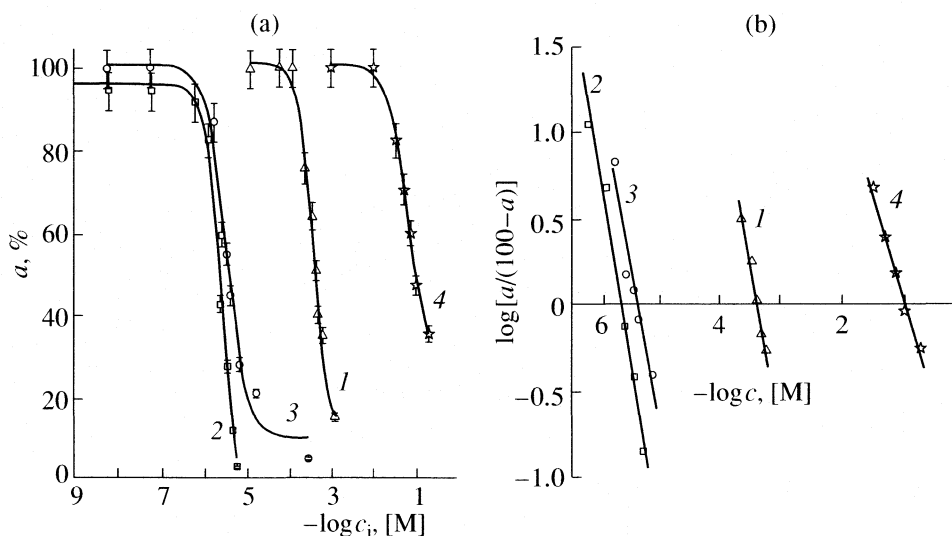


Fig. 1. The concentration dependent (a) and Hill analysis (b) inhibition of free AchE of bovine erythrocytes by malathion (1), malaoxon (2), isomalathion (3) and diethyl maleate (4).

Table 1. Also, the half-maximum inhibitory concentrations (IC_{50} values) obtained by fitting the experimental inhibition curves by sigmoid function are summarized in Table 1.

Although the investigated organophosphates: malathion, malaoxon and isomalathion have similar structure (malaoxon and isomalathion are even isomers), it is obvious that their inhibitor efficiency is quite different. At the concentration of 1×10^{-5} M malaoxon completely inhibited AChE activity, isomalathion up to 80%, while the effect of the same concentration of malathion on the enzyme activity was negligible. The half-maximum inhibition (IC_{50}) of the enzyme activity was achieved at $(3.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ M malathion, while the same effect was observed when the concentrations of malaoxon $(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ M and isomalathion $(3.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ M have been two orders of magnitude lower than concentration of malathion. Obtained results are in accordance with previously reported findings that malathion toxicity increased by its break-down products [17–19]. As malathion reacts and breaks down within an organism or sunlight, one of the chemicals released is malaoxon, organophosphate about 100 times more toxic than its parent compound, malathion [13]. Obtained Hill coefficients $n_H > 1$ for malathion and its inhibiting by products are in accordance with previously reported n_H values for another organophosphates [20] as well as allosteric effects between the top and the bottom of the gorge [21].

On the contrary, diethyl maleate up to concentrations of 10 mM did not cause a marked reduction of enzyme activity (Fig. 1a), while O,O-dimethylphosphate

did not noticeably affect the bovine erythrocytes AChE activity at all investigated concentrations.

It is generally considered that organophosphate pesticides are substrate analogues of acetylcholine. Like the natural substrate, OPs enter the active site, which is a 20 Å deep gorge with a catalytic triad (Ser 200, Glu 327 and His 440) at the bottom [22]. As in acetylation, the organophosphate is split and hydroxyl group of Ser 200, i.e. the enzyme is phosphorylated. The difference in substrate behaviour lies in the next step; while the acyl enzyme quickly hydrolysed to regenerate the enzyme, dephosphorylation is very slow. As phosphorylated enzyme cannot hydrolyse neurotransmitter, the post-synaptic membrane remains depolarized, synaptic transmission does not work and organophosphates are often considered as irreversible inhibitors [21].

Although the investigated organophosphates have similar structure, it is clear that combination of the substituents at the central phosphorous atom is responsible for their different inhibition power. This finding can be ascribed to the polarity of the chemical bond that binds phosphorous to sulfur (malathion, malaoxon) or oxygen (isomalathion) atom. It seems that the strong covalent character of malathion P–S complicates the nucleophilic attack of serine –OH group from AChE. The consequence is the decrease of the phosphorylation, i.e. relative high IC_{50} value. On contrary, P–S and P–O bonds in the case of malaoxon and isomalathion are more polar, and their central phosphorous atom is more suitable for nucleophilic attack of serine –OH group from AChE. Moreover, oxygen atom in both cases increases the electropositivity of the central phosphorous atom, and facilitates the phosphorylation of the

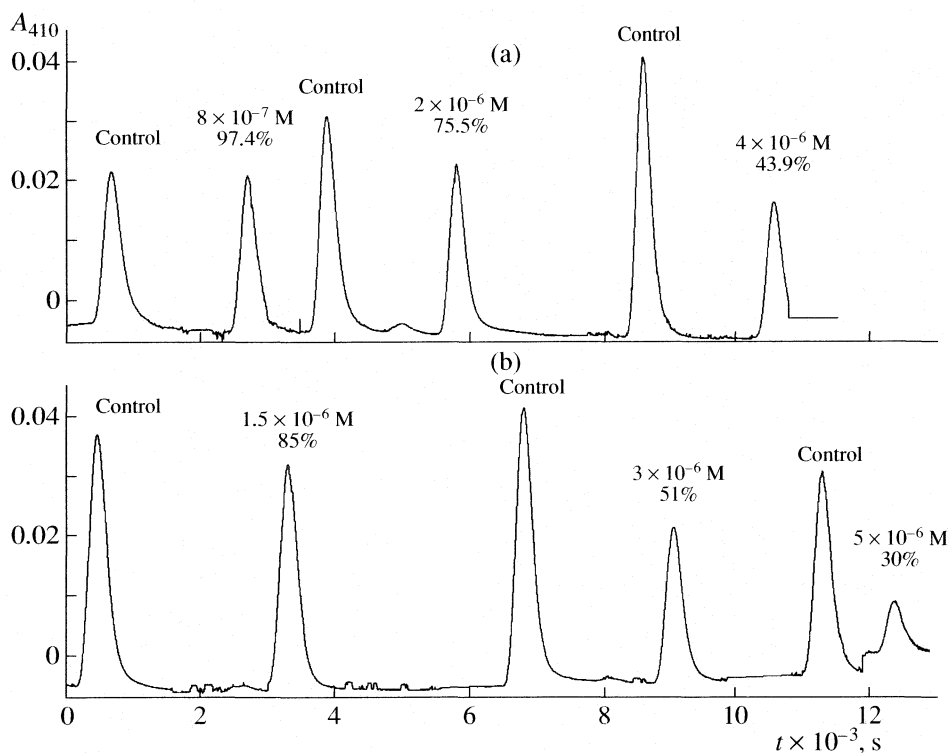


Fig. 2. FIA signals obtained in the absence and presence of malaoxon (a) and isomalathion (b).

enzyme. The consequence is the higher inhibitory potency of these compounds.

The absence of inhibitory effect of O,O-dimethyl phosphate on AChE activity is undoubtedly a consequence of absence of the 1,2-(diethoxycarbamyl) ethyl group which is present in molecules of investigated organophosphate inhibitors. Since, organophosphates are substrate analogues of acetylcholine, it seems that this group is necessary for interactions between the substrate and anionic subsite of AChE active site, which are responsible for appropriate position of substrate in the enzyme active site [23].

Moreover, these findings are in agreement with obtained inhibitory effect of diethyl-maleate at concentrations ≥ 10 mM.

The Effect of Malathion and Its Related Compounds on the Activity of Immobilized AChE

The response of the bioanalytical FIA system contained immobilized AChE of bovine erythrocytes to malathion and related compounds was followed in the same concentration range (1×10^{-8} – 1×10^{-1} M) as free AChE *in vitro* was exposed. FIA signals obtained in the absence (control activity- a_0) and in the presence (a_r) of different concentration of malaoxon and isomalathion are presented on Fig. 2. Inhibition curves i.e. dependence of the AChE activity (a_r), expressed as the percent of control value (a_0) on the concentration of

malathion, malaoxon and isomalathion had a sigmoid shape (Fig. 3a). The half-maximum inhibitory concentrations (IC_{50} values) were obtained using the Hill method (Fig. 3b), as well as by fitting the experimental results by sigmoid function and are summarized in Table 2.

As can be seen from Table 2, obtained differences in responses of bioanalytical FIA system are similar with differences obtained by *in vitro* exposure of AChE to investigated compounds. IC_{50} values for immobilized enzyme of malaoxon (3.4 ± 0.1) $\times 10^{-6}$ M and isomalathion (2.7 ± 0.2) $\times 10^{-6}$ M are two orders of magnitude lower than IC_{50} values of malathion (1.6 ± 0.1) $\times 10^{-4}$. These results are in agreement with previously discussed findings about structure-activity relationship of malathion

Table 2. Inhibition parameters (IC_{50} values and Hill coefficients n_H) of malathion and its related compounds for immobilized bovine erythrocytes AChE

| Compound | IC_{50}, M sigmoidal fitting | IC_{50}, M | n_H |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------|---------------|
| | | Hill analysis | |
| Malathion | $(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ | 1.9×10^{-4} | 1.9 ± 0.3 |
| Malaoxon | $(3.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ | 3.5×10^{-6} | 1.7 ± 0.1 |
| Isomalathion | $(2.7 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ | 3.2×10^{-6} | 2.0 ± 0.3 |
| Diethyl maleate | $(5.5 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ | 9.7×10^{-2} | 1.3 ± 0.2 |

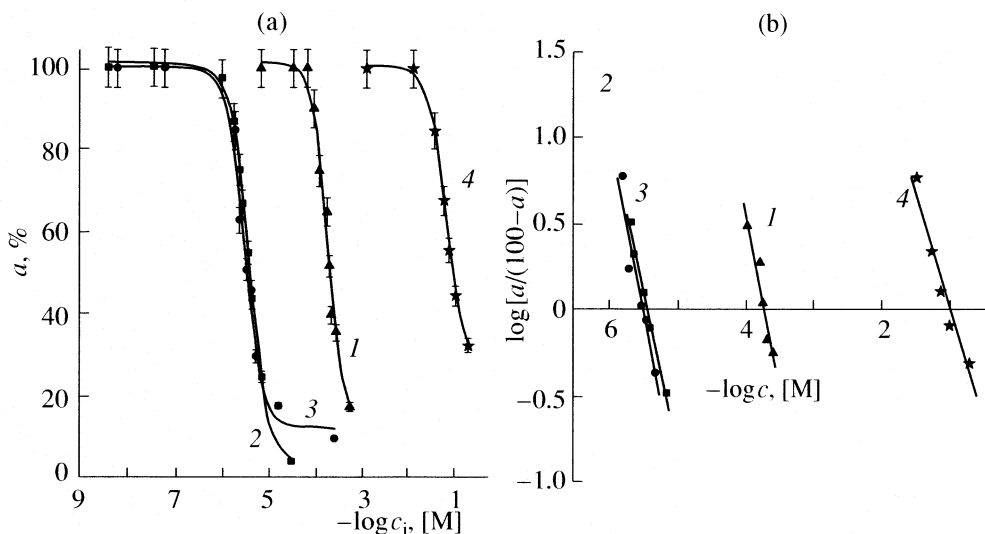


Fig. 3. The concentration dependent (a) and Hill analysis (b) inhibition of immobilized bovine erythrocytes AChE by malathion (1), malaoxon (2), isomalathion (3) and diethyl maleate (4).

and its related organophosphates, malaoxon and isomalathion, that the combination of substituents at the central phosphorous atom is responsible for their different inhibitor efficiency. Their hydrolysis products diethyl maleate did not affect the activity of immobilized enzyme at concentrations ≤ 10 mM, while the effect of O,O-dimethyl phosphate on the enzyme activity was negligible at all investigated concentrations.

Additionally, the limits of detection (LOD) of malathion and its related compounds by both used bioassays were determined and summarized in Table 3. LOD of selected compounds were calculated by taking the concentration of investigated compounds that resulted in 10% inhibition of the control enzyme activity. It is obvious that obtained differences in limits of detection are in accordance with differences in inhibition power of selected compounds.

It is worthy to note, that sensitivity of immobilized enzyme towards investigated compounds are unchanged in respect to free enzyme. Thus, the detection and determination of OPs as well as evaluation of their

toxicity are allowed by biosensing system containing immobilized bovine erythrocytes AChE. Moreover, this bioanalytical method, based on organophosphates induced inhibition of AChE activity, makes possible detection and determination of OPs break-down products which usually are not target analytes in monitoring surveys, although they are often more toxic (as malaoxon and isomalathion) than its parent compound (malathion).

REFERENCES

1. K. Musilek, K. Kuca, D. Jun, V. Donhal and M. Dolezal, *J. Enz. Inh. Med. Chem.* **5**, 409 (2005).
2. M. O'Malley, *Lancet*, **349**, 1161 (1997).
3. Y. Solberg, and M. Belkin, *Trends Pharmacol. Sci.* **18**, 183 (1997).
4. D.E. Ray, and P.G. Richards, *Toxicol. Lett.* **120**, 343 (2001).
5. K.P. Cantor, A. Blair, G. Everett, R. Gibson, L.F. Burmeister, L.M. Brown, L. Schuman, and F.R. Dick, *Cancer Res.* **52**, 2447 (1992).
6. J.M. Pluth, J.A. Nicklas, J.P. O'Neill and R.J. Albertini, *Cancer Res.* **56**, 2393 (1996).
7. M. Balaji and K. Sasikala, *Mutation Res.* **301**, 13 (1993).
8. S. Giri, S.B. Prasad, A. Giri, G.D. Sharma, *Mutation Res.* **514**, 223 (2002).
9. J. Blasiak, P. Jaloszynski, A. Trzeciak, K. Szyfter, *Mutation Res.* **445**, 275 (1999).
10. G. Cabello, M. Valenzuela, A. Vilaxa, V. Duran, I. Rudolph, N. Hrepic, G. Calaf, *Environ. Health Persp.* **109**, 471 (2001).
11. R.K. Albright, B.W. Kram, R.P. White, *J. Amer. Med. Assoc.* **250** (18), 2469 (1983).
12. T. Imamura, J. Gandy, T.R. Fukuto and P. Talbot, *Toxicology*, **26**, 73 (1983).

Table 3. The limits of detection (LOD) of malathion and its related compounds by free and immobilized bovine erythrocytes AChE calculated by taking the concentration of investigated compounds that resulted in 10% inhibition of the control enzyme activity

| Compound | LOD by free AChE, M | LOD by immobilized AChE, M |
|--------------|----------------------|----------------------------|
| Malathion | 1.6×10^{-4} | 7.5×10^{-5} |
| Malaoxon | 7.7×10^{-7} | 1.1×10^{-6} |
| Isomalathion | 1.1×10^{-6} | 9.3×10^{-7} |

13. M.A. Borwn, M.X. Petreas, H.S. Okamoto, T.M. Mischeke and R.D. Stephens, *Envir. Sci. Tech.* **27**, 388 (1993).
14. M. Bavcon, P. Trebše and L. Zupančić-Kralj, *Chemosphere*, **50** (5), 595 (2003).
15. G.L. Ellman, K.D. Courtney, V. Andreas and Jr.R.M. Featherstone, *Biochem. Pharm.* **7**, 88 (1961).
16. M.E. Leon-Gonzalez and A. Townshend, *Anal. Chim. Acta*, **236**, 267 (1990).
17. L. Brenner, *J. Pest. Reform*, **12** (4), 19 (1992).
18. J. Bajgar, *Klin. Biochem. Metab.* **13** (34), 40 (2005).
19. T.C. Marrs, *Pharmac. Ther.* **58**, 51 (1993).
20. C.J.G.M. Smulders, T.J.H. Bueters, S. Vailati, R.G. D.M. van Kleef and H.P.M. Vijverberg, *Toxicol. Sci.* **82**, 545 (2004).
21. Y. Boublik, P. Saint-Aguet, A. Lougarre, M. Arnaud, F. Villatte, S. Estrada-Mondaca, and D. Fournier, *Protein Eng. Des. Sel.* **15**, 43 (2002).
22. J.L. Sussman, M. Harel, F. Frolow, C. Oefner, A. Goldman, L. Toker, and I. Silman, *Science*, **253**, 872 (1991).
23. BIMCORE, Emory University, "Acetylcholinesterase Inhibitor E2020, a Possible Treatment for Alzheimer's Disease", <http://www.bimcore.emory.edu/home/Kins/CHEM441/Mrobbin/bioweb/ach/head.html>.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.182.642

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЧАСТИЦ СЕРЕБРЯНОГО ЗОЛЯ ПОСЛЕ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБРАБОТОК

© 2008 г. Е. А. Кононова, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодновский

Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: imikhalenko@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2006 г.

Изучено влияние низкотемпературной обработки (НТО) Ag-гидрозоля в интервале 77–230 К на свойства частиц серебра по электронным спектрам поглощения. Показано, что эффект НТО состоит в агрегации частиц вследствие увеличения дефектности поверхности Ag-частиц, характеризующейся ростом коэффициента затухания колебаний электронной плазмы. Установлено, что эти процессы зависят от температуры и начальной концентрации дисперсного серебра. Процесс дефектообразования объяснен с учетом туннельного механизма для взаимодействия малоатомных подвижных кластеров $H^+(H_2O)_n$ и $OH^-(H_2O)_n$ с поверхностью серебряных частиц при низких температурах.

Одна из важных проблем нанохимии – взаимосвязь размера частиц (<10 нм) и их свойств в условиях внешних воздействий или так называемый внешний размерный эффект. Новые возможности открывает изучение условий образования и стабилизации наноструктур – малых агрегатов из наночастиц, размер которых зависит от способа синтеза. Для наночастиц в жидкой фазе особую роль играет их взаимодействие с окружением, что влияет на размер частиц и электронные свойства поверхности. Для стабилизации наночастиц, находящихся на поверхности твердых тел, важную роль играет температура подложки. Хорошо известно, что степень дисперсности, каталитические и адсорбционные свойства металлических частиц в нанесенных катализаторах и островковых пленках изменяются после термических обработок: активность Ag-частиц может быть увеличена за счет их редиспергирования [1, 2]. Особое значение имеет термообработка с резким перепадом температур (закалка). Так, после закалки от 373–573 до 77 К образец Ag/SiO₂ значительно увеличивал свою активность в тестовой реакции каталитического образования красителя при комнатной температуре [2].

Хорошо изученные золи серебра продолжают привлекать внимание как наноразмерные дисперсии, так как в силу своих биоцидных свойств представляют интерес для фармации, медицины и техники [3, 4]. Кроме того, дисперсное серебро хорошо катализирует реакции низкотемпературного окисления, в том числе и ряд реакций фотографических процессов [5].

В работе [6] изучалось влияние низкотемпературной обработки (НТО) на оптические характеристики гидрозоля серебра. Было установлено,

что криообработка приводит к агрегированию частиц, о чем свидетельствовали уменьшение объемной концентрации Ag-частиц с максимумом поглощения $\lambda_m = 416$ нм и образование новой фракции более крупных частиц с $\lambda_m \sim 550$ нм. Содержание частиц первой фракции линейно уменьшалось с увеличением длительности НТО без изменения их электронного состояния и дефектности поверхности, о которых судили соответственно по значениям концентрации электронов проводимости и коэффициента затухания колебаний электронной плазмы. Установлено, что эффект НТО не зависит от начальной концентрации частиц Ag, если исходный золь Ag (0.001 мас. %) разбавляется не более чем в 1.5 раза.

Цель данной работы – определить влияние температуры и длительности криообработки гидрозоля на состояние серебряных частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По методике, изложенной в [6], были приготовлены гидрозоли с концентрацией серебра 0.001 мас. % путем восстановления серебра танином в присутствии буферного раствора тетрабората натрия (рН 9.0) с использованием AgNO₃ и Na₂B₄O₇ марки “х.ч.” и танина (пентадигалоидглюкоза C₇₆H₅₂O₄₆) марки “ч.”. Синтезированные этим методом золи отличаются высокой стабильностью. Спектры поглощения регистрировали при комнатной температуре в области 300–700 нм на спектрофотометре Specord UV-VIS (Германия) и комплексе СК-101 (Россия). Длина оптического пути составляла 1 см, в канале сравнения – дистиллированная вода.

Криообработка состояла в выдерживании 4 мл золя в течение от 15 до 120 с в низкотемпературных банях с охлаждающими смесями жидкого азота с пентаном (142 К), толуолом (178 К), октаном (217 К) и бутанолом (230 К). При этом использовали специальные дьюары – тонкостенные пробирки с зазором между стенками ~1.5 мм, что позволяло исключить градиент температуры по толщине слоя охлаждаемого раствора. После быстрого (за 1 мин) размораживания образца до комнатной температуры регистрировали спектры поглощения.

Анализ спектров поглощения гидрозолей Ag с максимумом поглощения в области 410–420 нм проводили с использованием теории Ми и теории плазморезонансного поглощения по методике, предложенной ранее [7–9]. Из спектров рассчитывали объемную долю металлических частиц Nv , концентрацию электронов проводимости N_e и коэффициент затухания колебаний электронной плазмы γ , характеризующий дефектность поверхности наночастиц металла. Параметр γ определяет полуширину линии поглощения и включает коэффициенты рассеяния электронов проводимости на электронах (γ_{ee}), фононах (γ_{ef}) и дефектах кристаллической решетки (γ_{ed}) [10]

$$\gamma = \gamma_{ee} + \gamma_{ef} + \gamma_{ed} = \tilde{\gamma}_0 + n_d \sigma_s v_F, \quad (1)$$

здесь $\tilde{\gamma}_0 = \gamma_{ee} + \gamma_{ef}$ – постоянная при заданной температуре. Рассеяние электронов на дефектах можно выразить в виде:

$$\gamma_{ed} = n_d \sigma_s v_F, \quad (2)$$

где n_d – концентрация дефектов в приповерхностном слое частицы металла, σ_s – эффективное сечение рассеяния электронов на дефектах, v_F – скорость электронов на уровне Ферми. Адсорбция на поверхности серебряных частиц и криообработка изменяют их состояние, что отражает изменение параметра γ_{ed} [11].

Экспериментальная зависимость оптической плотности D от длины волны λ при $\lambda \geq \lambda_m$ (правая ветвь спектра поглощения) представляется в виде регрессии

$$\frac{l}{2.3D} = \frac{\theta_2}{\theta_1} + \frac{1}{\theta_1} \left(\frac{\lambda_m^2}{\lambda} - \lambda \right). \quad (3)$$

Параметры линейной регрессии θ_1 (см) и θ_2 (см²) выражаются формулами

$$\theta_1 = 9\pi m_0^3 c Nv / \sigma, \quad (4)$$

$$\theta_2 = \frac{e^4 \lambda_m^4 N_e^2}{4\pi c^2 m_e^2 \sigma^2}, \quad (5)$$

где Nv – объемная доля частиц дисперсной фазы, N_e – эффективная концентрация электронов про-

водимости металла, γ – коэффициент затухания колебаний электронной плазмы металла, l – длина оптического пути, e – заряд электрона, m_e – эффективная масса электрона, c – скорость света, m_0 – показатель преломления дисперсионной среды, электропроводность серебряных частиц

$$\sigma = N_e e^2 / m_e \gamma. \quad (6)$$

Длина волны в максимуме поглощения λ_m равна

$$\lambda_m^2 = \frac{(2\pi c)^2 m_e (\epsilon_0 + 2m_0^2)}{4\pi N_e e^2}, \quad (7)$$

где $\epsilon_0 = 4.9$ – диэлектрическая проницаемость Ag, не зависящая от λ [12].

Параметры Nv , N_e и γ рассчитываются из значений θ_1 и θ_2 с относительными ошибками не выше ~2% (N_e) и 4% (Nv и γ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние криообработки изучали для двух золей серебра, полученных по одной и той же методике: золь 1 – свежеприготовленный, золь 2 – со сроком хранения 1 год. Предварительно было установлено, что криообработка не влияет на состояние танина, о чем свидетельствует воспроизводимость его спектров. Спектры золей имели один максимум поглощения в области 416 нм. Согласно [13–15], у таких золей средний радиус частиц составляет 4–5 нм. В качестве примера на рис. 1а показаны спектры поглощения, полученные до и после криообработок гидрозоль серебра с экспозицией 20 с при различных температурах. Видно, что с понижением температуры обработки максимум поглощения не смещается, а оптическая плотность в максимуме (D_m) уменьшается (табл. 1), но из температурной зависимости D_m выпадает значение для 77 К. При $T_{НТО} < 182$ К появляется поглощение в области 500–550 нм, связанное с образованием новой фракции более крупных частиц Ag [6] и/или несферических, анизотропных частиц и их агрегатов [16]. Выдерживание золей, подвергнутых НТО, при комнатной температуре в течение 48 ч приводило к дополнительному снижению D_m и росту поглощения в длинноволновой области, т.е. изменение дисперсности происходит и после НТО.

Как показал анализ спектров, криообработка не влияет на концентрацию электронов проводимости N_e , что согласуется с ранее полученными данными [6]. Так, для золя 1 до криообработки $N_e = 5.54 \times 10^{22}$ см⁻³, а после – 5.48×10^{22} см⁻³, а для золя 2 – 5.54×10^{22} и 5.52×10^{22} см⁻³ соответственно.

После криообработки изменяются объемная доля серебряных частиц Nv и коэффициент затухания γ : значения Nv уменьшаются, а γ увеличиваются с понижением температуры. В относитель-

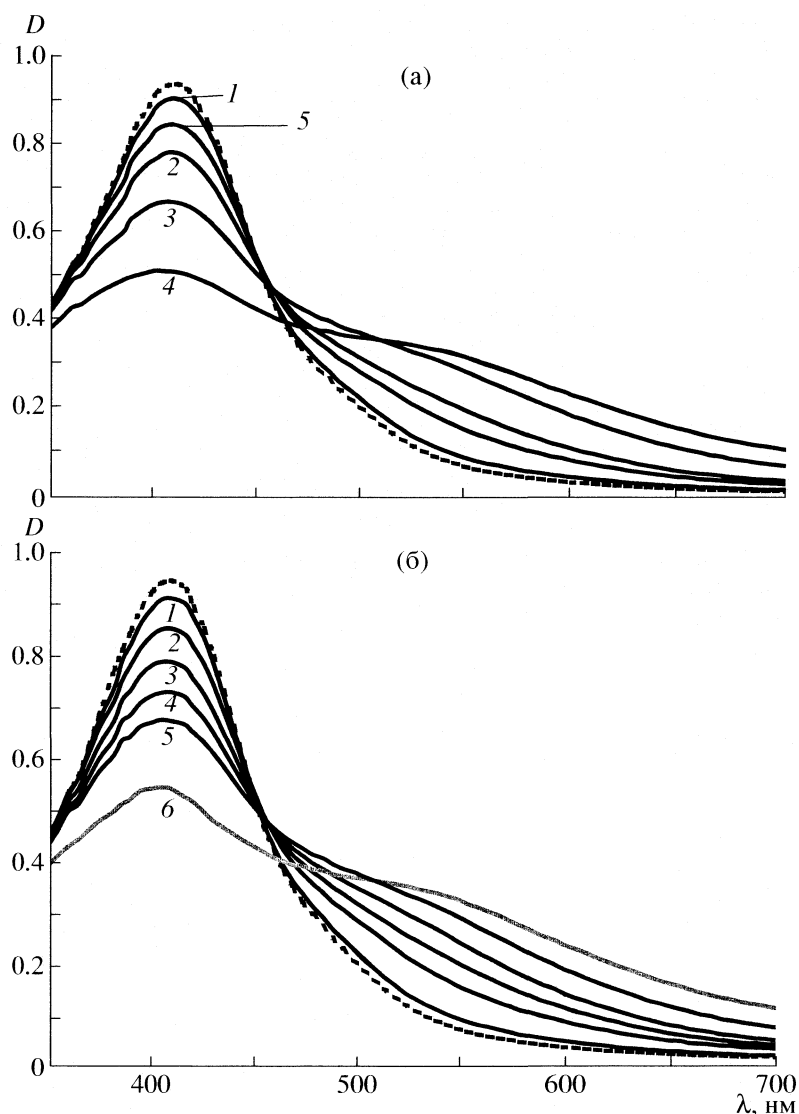
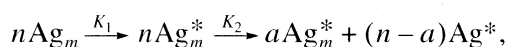


Рис. 1. Спектры поглощения гидрозоля Ag до (пунктир) и после низкотемпературных обработок (1 – 230, 2 – 207, 3 – 182, 4 – 142, 5 – 77 К) с экспозицией 20 с при различных температурах (а) и при 230 К с различными экспозициями (б): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 45, 6 – 60 с.

ных единицах эти изменения составляют от 10 до 30% ($N^*v = Nv/Nv_0$, $\gamma^* = \gamma/\gamma_0$ и $D^* = (D_m/D_{m0}) \times 100\%$, где γ_0 , Nv_0 и D_{m0} – соответствующие параметры до криообработки, т.е. при 298 К).

Антибатное изменение значений Nv и γ в интервале 230–142 К указывает на их взаимосвязь: рост дефектности поверхности частиц Ag (γ) приводит к агрегации части дефектных частиц (уменьшение Nv), о чем также свидетельствует появление фракции более крупных частиц с поглощением при $\lambda_m > 500$ нм. Агрегацию как следствие роста дефектности поверхности Ag-частиц можно представить схемой, состоящей из двух стадий



где Ag_m^* – частица с дефектной поверхностью, aAg_m^* – агрегат из нескольких частиц Ag_m^* ($a = 2-3$), K_1 – константа равновесия $K_1 = k_1/k_{-1}$ (k_1 и k_{-1} – константы скорости образования и залечивания дефектов), k_2 – константа скорости агрегации.

Определяли влияние начальной концентрации частиц золя на значения Nv и γ после криообработки при 77 К. Так, криообработка разбавленного в 2 раза золя Ag (0.0005 мас. %) уже не приводит к агрегированию Ag-частиц (Nv не изменяется), но наблюдается увеличение коэффициента γ , достигающее ~20% от γ_0 . Следовательно, основной результат криообработки – рост числа поверхностных дефектов. Однако дефекты нестабильны, и со времени они залечиваются, так как

Таблица 1. Влияние температуры криообработки с длительностью 20 с на рассчитанные из спектров параметры (γ , c^{-1} , и Nv) для двух гидрозолей Ag

| T, K | Образец 1 | | | | Образец 2 | | | |
|------|-----------|-----------|--------------------------|------------------|-----------|-----------|--------------------------|------------------|
| | D_m | D^* , % | $\gamma \times 10^{-15}$ | $Nv \times 10^6$ | D_m | D^* , % | $\gamma \times 10^{-15}$ | $Nv \times 10^6$ |
| 298 | 0.94 | 100 | 0.72 | 1.09 | 1.01 | 100 | 0.50 | 0.79 |
| 230 | 0.91 | 85 | 0.70 | 1.02 | 0.95 | 94 | 0.54 | 0.82 |
| 207 | 0.77 | 82 | 0.74 | 0.92 | 0.74 | 73 | 0.63 | 0.80 |
| 182 | 0.66 | 70 | 0.81 | 0.87 | 0.72 | 71 | 0.64 | 0.74 |
| 142 | 0.50 | 53 | 0.93 | 0.75 | 0.52 | 51 | 0.72 | 0.70 |
| 77 | 0.86 | 92 | 0.71 | 0.99 | 0.63 | 62 | 0.64 | 0.68 |

после выдерживание золя в течение 48 ч при 25°C значения γ восстанавливаются до исходного γ_0 . Таким образом, вероятность агрегации дефектных частиц зависит от их концентрации, если золя разбавляется более чем в 2 раза.

Из температурных зависимостей Nv и γ также выпадает точка 77 К. Этот результат можно объяснить особыми свойствами кристаллитов льда [17, 18]. Для широкой области температур и давлений известны несколько структур льда, которые отличаются плотностью, статической диэлектрической постоянной, остаточной энтропией и т.д. [17]. Гексагональная структура льда с неупорядоченным расположением протонов при понижении температуры до 77 К переходит в более плотную структуру с упорядоченным расположением H^+ [18]. При ≤ 190 К в воде существуют кластеры $X^\pm(H_2O)_n$, где $n = 1-100$, а $X^\pm = H^+, OH^-, O^-$ [17], и электроны e^- [19-21]. Таким образом, криоагрегация частиц серебра связана с их концентрированием в тонких жидких пленках между микрокристаллитами льда, содержащими малоразмерные кластеры и подвижные ионы H^+ и OH^- , которые инициируют образование поверхностных дефектов.

На какой из стадий происходят дефектообразование и криоагрегация: при выдерживании в условиях низкой температуры (вариант 1) или только при замораживании/размораживании золя (вариант 2)? Для ответа на этот вопрос была исследована кинетика криоагрегации – влияние длительности выдерживания при различных низких температурах в интервале 77–230 К.

На рис. 1б в качестве примера показаны спектры поглощения, записанные после выдерживания золя 1 при 230 К от 5 до 60 с. На рис. 2 показаны зависимости Nv и γ от длительности криообработки, которые также антибатны. Аналогичные результаты были получены и для золя 2.

Временные зависимости γ имеют индукционный период t_0 , который наиболее резко выражен при низких температурах (табл. 2), причем из зависимости t_0-T снова выпадает 77 К. Выше значения t_0 кинетические зависимости $\gamma-t_{HTO}$ и $Nv-t_{HTO}$ близки к линейным, поэтому по тангенсу угла на-

клона могут быть определены скорость образования дефектов W_γ и скорость криоагрегации W_{Nv} (табл. 2). Курсивом в скобках указаны значения для золя 2. Из табл. 2 видно, что с уменьшением температуры криообработки от 230 до 77 К скорость образования дефектов увеличивается в 2.3 раза (золя 1) и в ~6.3 раза (золя 2), а индукционный период сокращается в 1.5 и 2.5 раза, т.е. формирование дефектов происходит в условиях низких температур.

Как видно, с понижением температуры криообработки до 142 К значения t_0 уменьшаются, а W_γ и W_{Nv} – увеличиваются, что указывает на повышение устойчивости образующихся дефектов. Индукционный период обусловлен образованием и разрушением дефектов (стадия 1 с константой

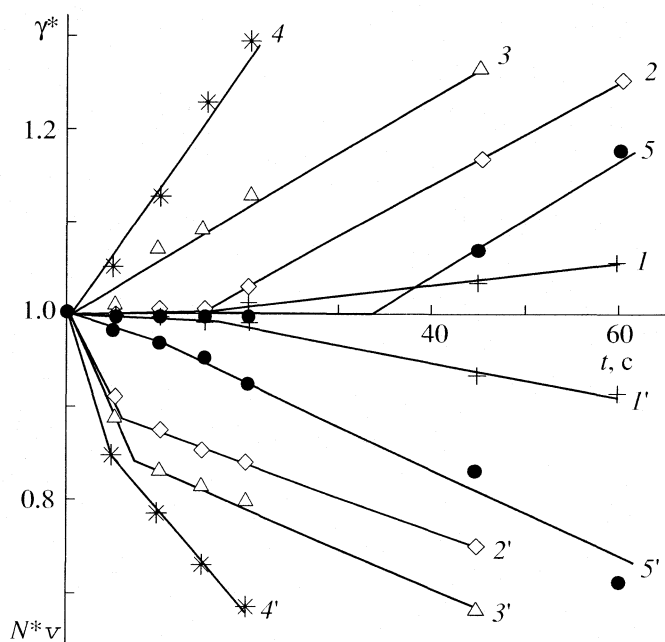


Рис. 2. Зависимости относительных значений коэффициента затухания плазморезонансных колебаний γ^* (1-5) и объемной доли Ag-частиц N^*v (1'-5') от длительности выдерживания золя при низких температурах; 1-5 – см. рис. 1а.

Таблица 2. Кинетика дефектообразования и агрегации Ag-частиц при криообработках золя 1

| T, K | t_0, c | $W \times 10^3, c^{-1}$ | $W_{NV} \times 10^3, c^{-1}$ |
|--------|----------|-------------------------|------------------------------|
| 230 | 31 (28) | 3 (3) | 3.1 |
| 207 | 15 | 9.3 | 8.4 |
| 182 | 4.5 | 9.8 | 9.5 |
| 142 | 0.8 | 17 | 15 |
| 77 | 21 (11) | 7 (19) | 7.8 |

равновесия K_1). Зависимость $t_0 = f(T)$ – экспоненциальная ($t_0 \sim e^{-\beta/RT}$, где $\beta \approx 11$ кДж/моль) с регрессионным коэффициентом 99.999.

Характер температурных зависимостей t_0 , W_γ и W_{NV} и anomальное поведение системы при 77 К могут быть обусловлены тем, что в этих условиях

значительный вклад вносит туннельный механизм дефектообразования, т.е. увеличение предэкспоненты с понижением температуры. Можно предположить, что формирование дефектов при низкой температуре инициируют адсорбированные из жидкой пленки ионы H^+ , OH^- , O^- и кластеры $X^+(H_2O)_n$, т.е. поверхностные комплексы $H^+(H_2O)_n-Ag$ и $OH^-(H_2O)_n-Ag$, где Ag – центр адсорбции. Образование этих комплексов как дефектов поверхности можно проанализировать в рамках теории активированного комплекса с учетом различных вкладов сумм по состояниям, зависящим от температуры. Было рассмотрено несколько вариантов при различных предположениях о характере подвижности ионов, из которых оптимальный вариант соответствует поступательному и вращательному движениям $H^+(H_2O)_n$ и $OH^-(H_2O)_n$ с суммами по состояниям $Q_{\text{пост}} \sim T^{3/2}$ и $Q_{\text{вр}} \sim T^{3/2}$. Комплекс – локализованный на поверхности малоатомный кластер, сумма по состояниям которого практически не зависит от температуры вследствие высокого значения частоты колебаний комплекса $\nu^\ddagger \sim 10^{13} c^{-1}$ [19, 20]. Туннельный эффект учитывался трансмиссионным коэффициентом $\chi = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{kT} \right)^2$ [21].

Скорость образования дефектов W_γ при $T = \text{const}$ пропорциональна величине γ при фиксированном времени t , поэтому значения γ для разных температур следует сопоставить при одинаковом времени $t_{\text{НТО}}$, что видно из сравнения зависимостей 1 и 2, представленных на рис. 3а.

Данная модель приводит к следующей температурной зависимости W_γ и γ :

$$W_\gamma \approx \gamma = \left(1 + \frac{a}{T^2} \right) \frac{C}{T^2} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (8)$$

где $a = \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{k} \right)^2 = 9420$, C объединяет независимые от температуры постоянные.

На рис. 3а линиями 1 показаны зависимости γ и W_γ от T в линейных координатах уравнений

$$\ln\left(\frac{\gamma T^2}{1 + a/T^2}\right) = \ln C - \frac{E_0}{RT}, \quad (8')$$

$$\ln\left(\frac{W_\gamma T^2}{1 + a/T^2}\right) = \ln C - \frac{E_0}{RT}. \quad (8'')$$

Для сравнения на рис. 3б показаны логарифмические зависимости γ и W_γ от $1/T$ без учета влияния температуры на предэкспоненциальный множитель. Видно, что эти зависимости имеют другой наклон, и из них выпадает температура 77 К, т.е. без учета зависимости предэкспоненты от температу-

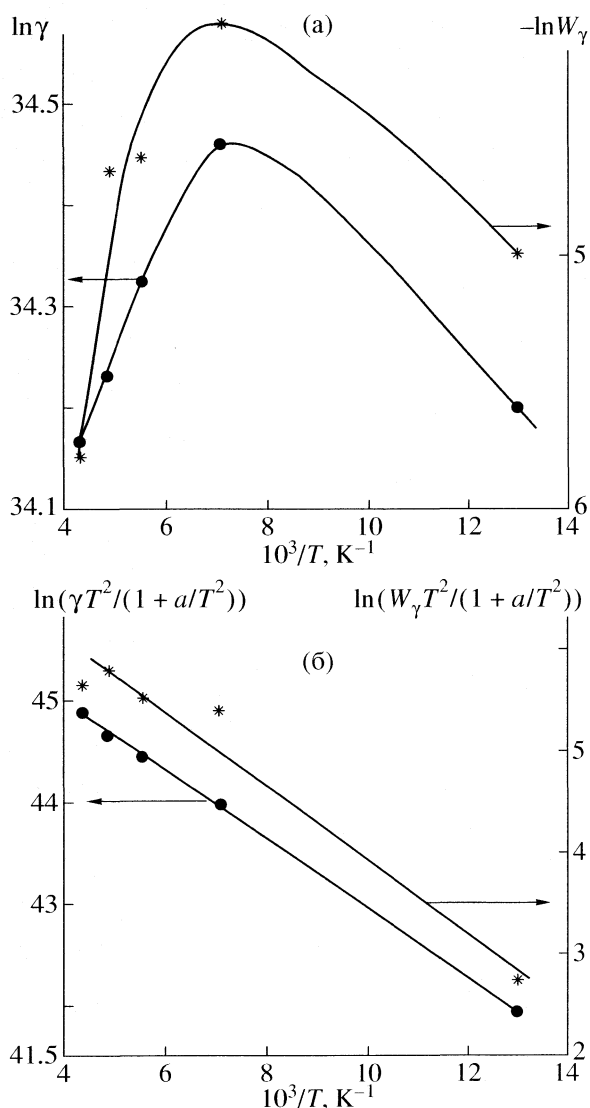


Рис. 3. Логарифмические зависимости γ (20 с) и W_γ от обратной температуры без учета (а) и с учетом туннельного эффекта (б).

ры не получается линейной зависимости в координатах $\ln W_{\gamma}(\ln \gamma) - T^{-1}$.

Таким образом, криообработка гидрозолей серебра вызывает агрегацию Ag-частиц в результате образования на их поверхности дефектов $X^{\pm}(H_2O)_n - Ag$, содержащих ионы водорода, кислорода и гидроксила. Временные зависимости дефектообразования имеют индукционный период, а температурные зависимости – аномальный ход при 77 К, что объяснено туннельным механизмом образования указанных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михаленко И.И., Зубарев Ю.А., Красный-Адмони Л.В., Ягодковский В.Д. // Журн. прикладн. химии. 1990. Т. 63. № 7. С. 1459.
2. Mikhalenko I.I., Yagodovskii V.D. // Stud. Surf. Catal. 2000. V. 130. P. 3291.
3. Афиногенов Г.Е., Копейкин В.В. Факторы, влияющие на бактериостатическую активность серебра. Новосибирск, 1993. С. 51.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 287 с.
5. Красный-Адмони Л.В. Малосеребряные фотографические материалы и процессы их обработки. Л.: Химия, 1986. 167 с.
6. Азиз И., Михаленко И.И., Ягодковский В.Д. // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. № 2. С. 280.
7. Doyle W.T. // Phys. Rev. 1958. V. 111. № 4. P. 1067.
8. Савостоянова М.В. Теоретические и прикладные проблемы рассеяния света, Минск: Наука и техника, 1971. С. 376.
9. Сальседо К., Цветков В.В., Ягодковский В.Д. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3295.
10. Колоджеро Ф. Метод фазовых функций в теории потенциального рассеяния. М.: Мир, 1972. С. 382.
11. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. С. 464.
12. Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде. М.; Л.: ГИТТЛ, 1951. 288 с.
13. Топорко А.В., Цветков В.В., Ягодковский В.Д. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 1095.
14. Doremus R.H. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 8. P. 2389.
15. Doremus R.H. // Ibid. 1965. V. 42. № 1. P. 414.
16. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 308.
17. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1978. С. 82.
18. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. М.: Мир, 1987. С. 383.
19. Schindler T., Berg Ch., Schatteberg G.N., Bondybey V.E. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 33. P. 2434.
20. Schindler T., Berg Ch., Schatteberg G.N., Bondybey V.E. // Ibid. 1996. V. 104. № 11. P. 3998.
21. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995. 342 с.

УДК 538.956.406:547.42

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОЛОВ И ТРИОЛОВ: 2,3-БУТАНДИОЛ

© 2008 г. В. И. Журавлев, Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, Е. П. Выдрина

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

E-mail: zhura-061@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.01.2007 г.

Представлены результаты экспериментального исследования диэлектрических свойств 2,3-бутандиола. Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s измерена на частоте 1 МГц, диэлектрическая проницаемость ϵ' и диэлектрические потери ϵ'' определены балансным методом в диапазоне частот 2–37.5 ГГц в интервале температур 293–423 К.

Данное сообщение содержит результаты исследований структуры многоатомных спиртов и их растворов [1]. В предыдущих работах изложены результаты экспериментального исследования 1,3-бутандиола и 1,4-бутандиола [2, 3]. В настоящем сообщении мы рассмотрим результаты экспериментального исследования 2,3-бутандиола.

Дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega) = \epsilon' + i\epsilon''$ сильноассоциированных жидкостей, таких как диолы и триолы, и слабоассоциированных жидкостей, таких как ацетонитрил, описывается разными формами уравнения Гаврильяка–Негами [4]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta}, \quad (1)$$

где параметры α и β характеризуют функцию распределения времен релаксации, ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ – высокочастотный предел области дисперсии. При $\alpha = 0$, $\beta = 1$ уравнение (1) переходит в уравнение Дебая, при $\beta = 1$, $0 \leq \alpha < 1$ в уравнение Коула–Коула, при $\alpha = 0$ и $0 < \beta \leq 1$ – в уравнение Дэвидсона–Коула.

Первые работы по исследованию диэлектрических свойств 2,3-бутандиола, по-видимому, относятся к 1978 году [5]. В [6–8] исследовали равновесные свойства чистых диолов и равновесные свойства водных растворов диолов: этандиола, 1,2- и 1,3-пропандиолов; 1,2-, 1,3, 1,4- и 2,3-бутандиолов на частоте 1 МГц в интервале температур от 283 до 383 К. В [9] приведены параметры уравнения Дэвидсона–Коула, полученные для четырех изомеров: 2,3-, 1,2-, 1,3- и 1,4-бутандиолов при 293 К в частотном диапазоне от 10 МГц до 4 ГГц. Полученные в [9] параметры уравнения Дэвидсона–Коула составили: $\epsilon_s = 23.1$, $\beta = 0.58$, $\beta\tau = 853$ пс.

В качестве объекта исследования выбран 2,3-бутандиол. Объект исследования подвергался осушке и фракционной перегонке в вакууме. По-

сле перегонки 2,3-бутандиол обладал следующими физико-химическими свойствами:

$t_{\text{кип}} = 91$ – 91.5°C при 23 мм рт. ст., 182.5 [10] при 760 мм рт. ст. и 86 [10] при 16 мм рт. ст.; $n_D = 1.4310$ при 25°C (по [10] и нашим данным); величина ρ при 25°C составила 0.988 и 1.0033 [10].

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s измерялась на частоте 1 МГц, диэлектрическая проницаемость ϵ' и диэлектрические потери ϵ'' определялись балансным методом [11] в диапазоне частот 2–37.5 ГГц в интервале температур 293–423 К. Методики измерений статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и плотности ρ приведены в [12].

Диэлектрическая радиоспектроскопия, являясь одним из методов исследования строения жидкостей, позволяет описывать молекулярную структуру в рамках модели Онзагера–Кирквуда–Фрелиха [1, 2]

$$g_{\text{exp}} = \frac{9V_m kT (\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{4\pi N_A \mu_v^2 \epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2}, \quad (2)$$

где ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, μ_v – дипольный момент молекулы в вакууме, V_m – молярный объем, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, T – температура, ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость, обусловленная деформационной поляризацией.

На рис. 1 представлена зависимость фактора корреляции g_{exp} от температуры. Как видно из рис. 1, поведение фактора корреляции 2,3-бутандиола от температуры имеет плавную монотонную зависимость, уменьшаясь от $g_{\text{exp}} = 2.14$ при 293 К до 1.96 при 423 К, оставаясь значительно больше единицы.

На рис. 2 представлены зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ 2,3-бутандиола для трех температур. Все полученные за-

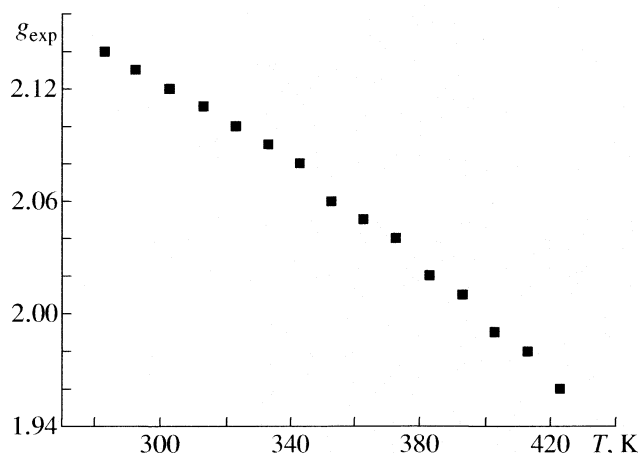


Рис. 1. Температурная зависимость фактора корреляции g_{exp} 2,3-бутандиола.

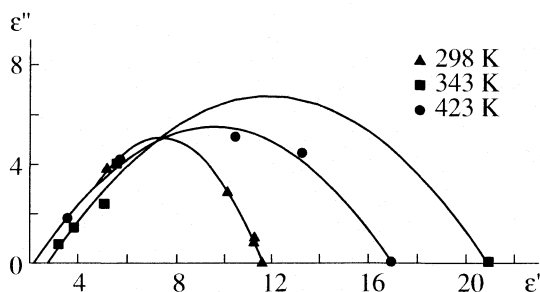


Рис. 2. Представление диэлектрического спектра 2,3-бутандиола на комплексной плоскости при разных температурах.

висимости $\epsilon''(\epsilon')$ описываются уравнением Дэвидсона–Коула. При 298 К параметры $\beta = 0.526$, $\epsilon_s = 20.91$, $\epsilon_\infty = 2.51$, $\tau = 1.08 \times 10^{-9}$ с. Среднеквадратичная ошибка описания составила 5.6×10^{-2} .

Рассчитанные значения факторов корреляции для 2,3-бутандиола значительно отличаются от единицы ($g_{\text{exp}} \gg 1$). Следовательно, структура ближнего ориентационного порядка определяется существованием межмолекулярных водородных связей, что подтверждается и релаксационными данными. Более подробно корреляция между равновесными и релаксационными свойствами в 2,3-бутандиоле будет изучена в последующих работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев В.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 225.
2. Журавлев В.И., Лифанова Н.В., Усачева Т.М. и др. // Там же. 2008. В печати.
3. Журавлев В.И., Лифанова Н.В., Усачева Т.М. и др. // Там же. 2008. В печати.
4. Havriliak S., Negami S. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1966. V. 14. P. 89.
5. Venkateswara Rao A., Bhanumathi A. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1978. V. 16. P. 553.
6. Grineva O.V., Zhuravlev V.I. // J. Chem. Eng. Date. 1996. V. 41. № 3. P. 604.
7. Grineva O.V., Zhuravlev V.I., Lifanova N.V. // Ibid. 1996. V. 41. № 2. P. 155.
8. Журавлев В.И., Гринева О.В., Лифанова Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2282.
9. Szabat B., Langner K.M., Klosgen B., Weron K. // Akta Phys. Pol. 2004. V. 36. № 5. P. 1823.
10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
11. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 132.
12. Grineva O.V., Zhuravlev V.I., Lifanova N.V. // J. Chem. Eng. Date. 1996. V. 41. № 2. P. 155.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.633

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СПИРТОВ
В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ**

© 2008 г. В. И. Дворянчиков, М. М. Зарипилова, Г. А. Рабаданов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт проблем геотермии, Махачкала

E-mail: ramadan01@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2007 г.

На основе экспериментальных данных проведен анализ закономерностей в поведении термодинамических свойств спиртов в различных областях диаграммы состояния, включая область критической точки, от изменения их состава в результате термического разложения.

Использование спиртов в различных областях техники и химического производства, а именно: переработка их главным образом в формальдегид, используемый при производстве пластмасс, получение уротропина и мочевиноформальдегидных удобрений определяет необходимость всестороннего изучения их свойств. Высокие антидетонационные качества алифатических спиртов определяют их широкое использование в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания. Таким образом, получение надежных экспериментальных данных о теплофизических и иных свойствах спиртов является важной практической задачей.

Цель настоящей работы – проведение анализа закономерностей в поведении термодинамических свойств спиртов на основе экспериментальных данных в различных областях диаграммы состояния, включая область критической точки, от изменения их состава в результате термического разложения.

В табл. 1 приводится сравнение температур перехода T_S в зависимости от ρ на линии фазового равновесия метилового спирта, полученных разными авторами [1–3]. Сравнение изохорной теплоемкости на кривой фазового равновесия приведено в табл. 2. Сопоставления результатов по данным теплоемкости $\delta C_v^{o,\Phi} = f(T)$ представлены на рис. 1.

Отклонение данных [1] от результатов работы [2] по данным теплоемкости $\delta C_v^{l,\Phi}$ составляет: при $\rho = 300.793$ (306.93) кг/м³ значение $\delta C_v^{l,\Phi} = 1.44\%$, при $\rho = 271.260$ (274.87) кг/м³ – $\delta C_v^{l,\Phi} =$

$$= -0.39\%, \text{ при } \rho = 266.204(265.77) \text{ кг/м}^3 - \delta C_v^{l,\Phi} = 18.39\%.$$

Сравнение $C_v^{o,\Phi}$ теплоемкости результатов работы [1] и данных IUPAC с данными работы [2] показано на рис. 2.

Многочисленные работы, особенно последних лет, указывают на тот факт, что при определенных температурах, давлениях и плотностях некоторые вещества, особенно органические, подвержены разложению, т.е. меняется их состав, что в конечном итоге приводит к изменению их термодинамических свойств [4–7].

При анализе и сравнении экспериментальных результатов, полученных разными авторами, различными методами, в разных условиях, сохраняются общие химические закономерности превращения одних органических соединений в другие, особенно в присутствии катализатора. Это приво-

Таблица 1. Экспериментальные значения зависимости температуры фазового перехода от плотности для метилового спирта

| ρ , кг/м ³ | T_S , К | ρ , кг/м ³ | T_S , К |
|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| [1] | | [2] | |
| 448.459 | 500.05 | 306.93 | 512.73 |
| 404.663 | 509.28 | 274.87 | 512.78 |
| 349.206 | 511.13 | 265.77 | 512.78 |
| 300.793 | 512.43 | [3] | |
| 271.260 | 506.16 | 450.85 | 500.15 |
| 270.862 | 502.55 | 404.36 | 507.15 |
| 266.204 | 501.11 | 350.63 | 511.15 |
| | | 271.72 | 512.65 |

дит к изменению состава исследуемого вещества и в конечном результате расхождению полученных данных. В зависимости от катализатора спирты подвергаются различным превращениям.

Окисление спиртов происходит при температурах 300–500°C в присутствии хромовой смеси, меди, перманганата калия.

Дегидрирование спиртов происходит при 100–180°C в присутствии Cu, Ag, Ni, Co, Pd, Pt. Восстановление спиртов происходит в определенных условиях под действием активного водорода или других восстановителей. При этом получают соответственно предельные углеводороды [8]. При 150°C метиловый спирт (CH₂OH) проявляет термическую неустойчивость.

В работе [4] установлено, что скорость разложения метанола в окрестности критической точки и сверхкритической области Δp/Δt в интервале температур 523.15–653.15 К растет с ростом температуры тем сильнее, чем меньше плотность. Большая плотность подавляет процесс термического разложения метанола.

При плотности 368.24 кг/м³ процесс термического разложения метанола обнаружен на изомере T = 573.15 К, а именно после повышения температуры опыта с 563.15 К до 573.15 К. При прямом и обратном ходе (при нагреве и охлаждении) наблюдается так называемый гистерезис, налицо разложение спирта, т.е. изменение состава исследуемого вещества.

Пробы метанола исследованы на хроматографе модели “Хром-5” с ДИП (детектором ионизации пламени) и с колонкой 3.7 м хроматрон N-AW на предмет продуктов термического разложения. Анализ показал, что в результате термического разложения метанола для плотности 368.24 кг/м³ в интервале температур 523.15–653.15 К образовались: формальдегид HCHO (5.16 мас. %), диметиловый эфир CH₃OCH₃ (1.19 мас. %), а также газы, кото-

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости на линии фазового перехода для метилового спирта

| ρ, кг/м ³ | C _v ^{д.ф} , кДж/(кг К) | C _v ^{о.ф} , кДж/(кг К) |
|----------------------|--|--|
| [1] | | |
| 448.459 | 4.913 | 3.734 |
| 404.663 | 7.256 | 3.280 |
| 349.206 | 8.080 | 3.191 |
| 300.793 | 10.519 | 3.467 |
| 271.260 | 12.830 | 5.933 |
| 270.862 | 12.100 | 5.195 |
| 266.204 | 9.973 | 5.440 |
| [2] | | |
| 306.93 | 10.673 | 5.750 |
| 274.87 | 12.780 | 6.442 |
| 265.77 | 12.250 | 6.410 |

рые в процессе отбора не удалось собрать (возможно это был водород или метан). Все эти продукты разложения в сумме составляют 7–8 мас. %.

Экспериментальные исследования этанола, проведенные при 373.15–673.15 К, приводятся в работах [7–9], там же дана оценка скорости разложения молекул этанола по росту давления.

Прирост давления в пьезометре постоянного объема в результате разложения этанола составил 0.7 МПа на каждый час при ρ = 275 кг/м³ и T = 673.15 К. Пьезометр постоянного объема изготовлен из жаропрочной стали на никелевой основе. Во многих работах для изготовления калори-

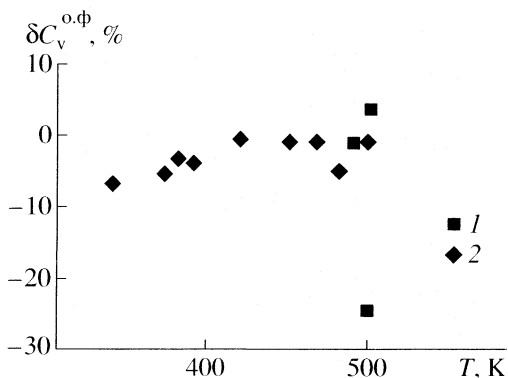


Рис. 1. Сравнение экспериментальных C_v^{о.ф}-данных: 1 – [1], 2 – IUPAC, Y = 0 [2].

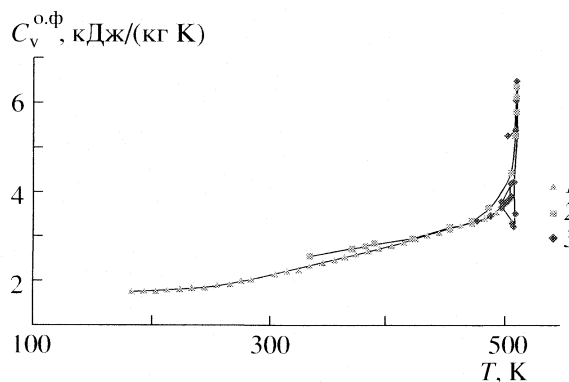


Рис. 2. Экспериментальные C_v^{о.ф}-данные: 1 – IUPAC, 2 – [2], 3 – [1].

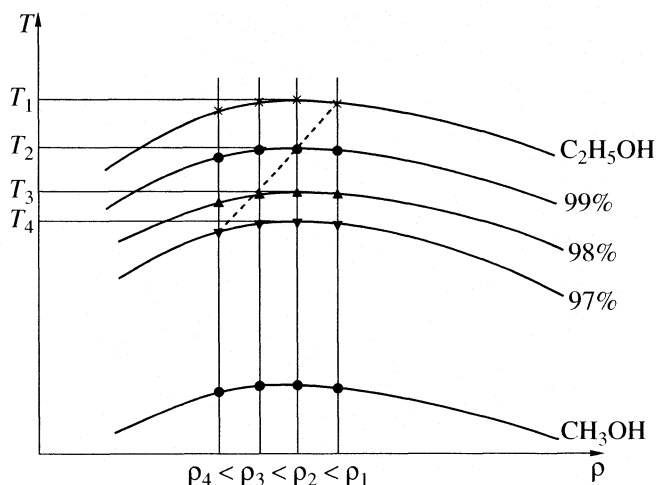


Рис. 3. Зависимости температуры перехода этилового спирта от изменения состава и плотности.

метров постоянного объема используются жаропрочные и антикоррозийные сплавы на никелевой основе марки 1X18H9T, 1X18H10T, ХН77ТЮР-РД и т.д., содержащие хром, никель, титан и др. Есть основание полагать, что все эти составляющие могут вносить свой вклад в процесс разложения спирта, в образование различных соединений, в сравнении с экспериментом, проводимом в стеклянной или кварцевой трубках [10].

Содержание метилового спирта в этиловом спирте ~ от 0.2 до нескольких процентов по результатам хроматографических измерений, что также вносит свой вклад в искажение кривой сосуществования. Установлено, что скорость разложения растет тем сильнее, чем выше температура и чем меньше плотность, следовательно, в ряду $\rho_4 < \rho_3 < \rho_2 < \rho_1$ (рис. 3). В результате разложения спирта концентрация продуктов разложения возрастает и система меняет свои термодинамические свойства, т.е. температура T_S меняется: $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$, что вполне соответствует указанию на изменение состава.

Резюмируя изложенные факты исследования спиртов, необходимо подчеркнуть, что экспериментальные данные, полученные в этой области исследования (рис. 4), ценны, так как несут информацию, на основе которой можно сделать обобщения закономерностей в поведении термодинамических свойств веществ в различных областях диаграммы состояния.

Термическое разложение спиртов имеет место при определенных условиях эксперимента, в присутствии катализатора, что накладывает определенные изменения на параметры изучаемой системы.

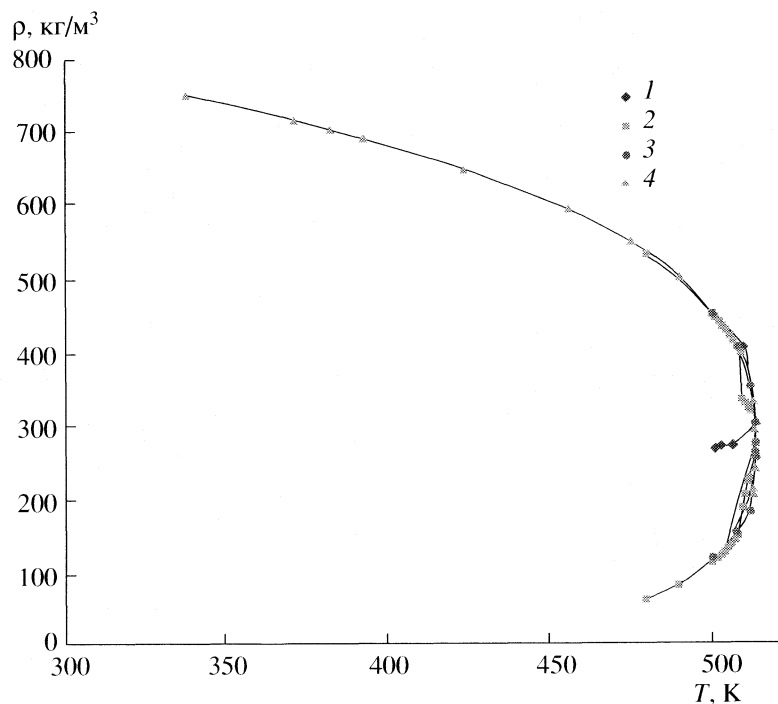


Рис. 4. Зависимость температуры перехода от плотности на кривой сосуществования для метилового спирта, полученная разными авторами: 1 – [1], 2 – IUPAC, 3 – [3], 4 – [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дворянчиков В.И., Гордиенко О.И., Зарилова М.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 1932.
2. Полихрониди Н.Г., Раджабова М.М., Расулов А.Р., Степанов Г.В. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 4. С. 512.
3. Зубарев В.Н., Прусаков П.Г., Сергеева Л.В. Термодинамические свойства метилового спирта. ГСССД, Москва. 1973.
4. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Алирзаев Б.А., Рабаданов Г.А. // Сб. трудов международной конференции. Махачкала. 2002. С. 147.
5. Park J., Xu Z.F., Lin M.C.J. // Chem. Phys. 2003. Т. 118. № 22. P. 9990.
6. Wu Qian, Wang Hong-Shi, Zhu Bing-Chen et al. // Fenzi cuihua Huadong. Ligong daxue Xuebo. J.E. China Univ. Sci. and Technology. 2003. Т. 29. № 2. P. 120.
7. Джанаров Т.А. // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Махачкала. 2006. С. 264.
8. Баркан Я.Г. Органическая химия. М.: Высш. школа, 1973. С. 552.
9. Амирханов Х.И., Керимов А.М. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 8. С. 1697.
10. Ипатьев В.Н. Каталические реакции при высоких температурах. М.: Изд-во АН СССР, 1936. С. 436.

УДК 541.123:542.61

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА–НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ВЫСАЛИВАТЕЛЬ–АЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2008 г. О. С. Кудряшова*, С. А. Денисова*, А. Е. Леснов**, М. А. Попова*

*Пермский государственный университет

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт технической химии, Пермь

E-mail: cheminst@mpm.ru

Поступила в редакцию 05.04.2007 г.

Построены изотермы растворимости тройных систем H_2O – синтанол ДС-10 – $(NH_4)_2SO_4$ и H_2O – синтанол АЛМ-10 – $KSCN$ при 298 К. Обнаружены области двухфазного жидкого равновесия. Изучено межфазное распределение ряда ионов металлов. Установлено, что в системе с тиоцианатом калия наблюдается количественное извлечение ионов кобальта(II) и цинка в фазу ПАВ.

Проблема повышения безопасности экстракционных процессов актуальна и может быть решена путем использования экстракционных систем нетрадиционного типа, не содержащих органический растворитель и другие токсичные компоненты. В качестве удачного решения этой проблемы можно привести пример использования водорастворимого полимера – полиэтиленгликоля (ПЭГ) $HO-[CH_2-CH_2O]_n-H$ с молярной массой 1000–3000, водный раствор которого при введении некоторых неорганических солей расслаивается на две жидкие фазы [1]. Ионы металлов могут экстрагироваться в фазу ПЭГ в присутствии неорганических анионов-комплексобразователей. В этом случае реагентом служит сам ПЭГ, который можно рассматривать в качестве нейтрального кислородсодержащего экстрагента [2]. Значительное содержание воды в фазе полимера обуславливает ее отличие от обычных органических растворителей – способность гидратировать гидрофильные группы экстрагируемых соединений [3].

С целью расширения ассортимента безопасных экстракционных систем нами исследован ряд выпускаемых промышленностью поверхностно-активных веществ (ПАВ), имеющих близкое к ПЭГ строение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования нами выбраны синтанолы (алкиловые эфиры полиэтиленгликоля) – $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mH$, где $n = 10-18$, $m = 8-10$ (ДС-10) и $n = 12-14$, $m = 8-10$ (АЛМ-10) и моноалкилфениловые эфиры полиэтиленгликоля $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$, где $n = 8-10$, $m = 10-12$ (ОП-10).

Изотермы растворимости тройных систем получены методом сечений при температуре 298 К [4]. Фактически системы являются условно трехкомпонентными, так как используемые ПАВ – не индивидуальные вещества, а смесь гомологов и имеют в своем составе технологические примеси.

Для определения экстракционной эффективности систем изучали распределение в них некоторых ионов металлов. Экстракцию проводили в делительных воронках, в которые помещали соответствующее количество ПАВ и высаливателя, 2 мл 0.1 моль/л соли металла, создавали необходимую кислотность добавлением растворов HCl или $NaOH$ и доводили общий объем системы до 20 мл. Распределение ионов металлов между фазами изучали комплексонометрически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Жидкофазные гетерогенные смеси образуются в водной среде при использовании высаливателей, указанных в таблице.

В результате исследования системы ОП-10 – гидрофосфат аммония – вода установлено, что область расслаивания существует, но фаза ПАВ

Перечень солей, образующих расслаивающиеся системы с ПАВ

| ПАВ | Высаливатель |
|-----------------|---|
| Синтанол ДС-10 | $KSCN$, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4F , $(NH_4)_2HPO_4$, $KHCO_3$ |
| Синтанол АЛМ-10 | $KSCN$, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4F , NH_4NO_3 |
| ОП-10 | $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_2SO_4^*$ |

* Фазы мутные.

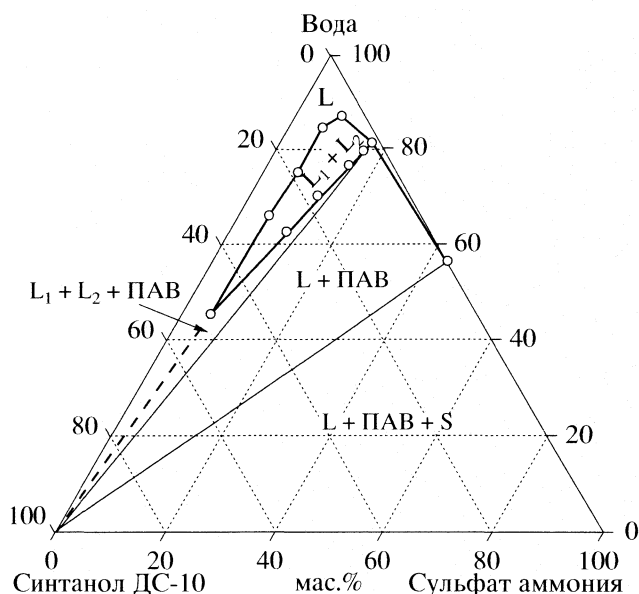


Рис. 1. Изотерма растворимости системы H_2O – синтанол ДС-10 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 298 К.

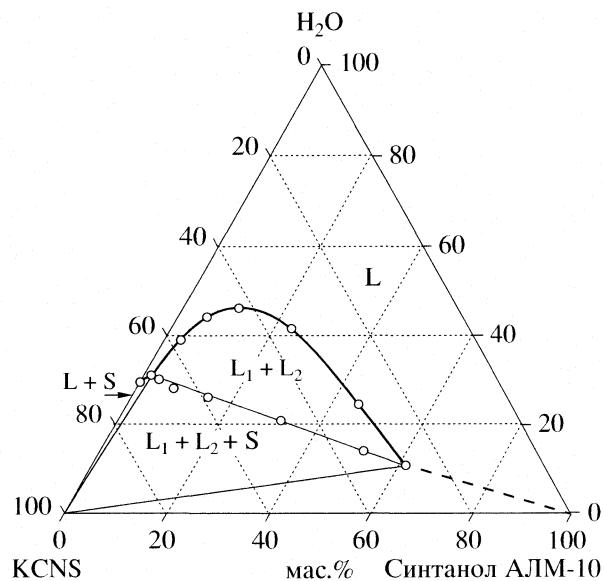


Рис. 2. Изотерма растворимости системы вода – синтанол АЛМ-10 – KSCN при 298 К.

обладает высокой вязкостью. Кроме того, наблюдается сильное пенообразование. Равновесие в системе устанавливается в течение достаточно длительного времени. При введении в систему хлороводородной кислоты расслаивание исчезает. Исходя из этого, дальнейшие исследования этой системы не проводились.

Диаграмма растворимости трехкомпонентной системы синтанол ДС-10 – сульфат аммония – вода представлена на рис. 1. На диаграмме растворимости установлены следующие фазовые области: L – область гомогенных растворов, $L_1 + L_2$ – область расслаивания, $L_1 + L_2 + \text{ПАВ}$ – область монотектического равновесия, L + ПАВ – область гетерогенных смесей с ПАВ в осадке, L + ПАВ + S – область гетерогенных смесей с ПАВ и солью в осадке. Содержание воды в расслаивающихся смесях колеблется от 50.0 до 87.0 мас. %, концентрация сульфата аммония не превышает 17.0 мас. %. Фаза ПАВ представляет собой прозрачную вязкую жидкость, которая находится над водной фазой. Вода и ПАВ неограниченно растворимы друг в друге. При содержании синтанола ДС-10 более 40 мас. % образуются неподвижные гели. Растворимость сульфата аммония в воде составляет 43.5 мас. % [5].

Для дальнейшего изучения экстракционных равновесий выбрана смесь состава (мас. %): вода – 82.0, синтанол ДС-10 – 6.3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 11.7. Данная смесь состоит из двух прозрачных слоев. Расслаивание сохраняется в достаточно широком интервале кислотности. Объем верхней фазы остается постоянным до 0.8 моль/л концентрации H_2SO_4 и до 0.6 моль/л концентрации HCl. При concentra-

ции кислот больше 0.7 моль/л HCl и 0.9 моль/л H_2SO_4 система становится гомогенной. Фазы системы остаются прозрачными при всех изученных концентрациях неорганических кислот.

С целью оценки экстракционных возможностей системы синтанол ДС-10 – сульфат аммония – вода изучено распределение 1×10^{-4} моль ионов скандия(III) из сернокислых растворов, железа(III) и таллия(III) из хлороводородных сред. Экстракция скандия из сернокислых растворов не превышает 6.3%. Степень извлечения таллия(III) не превышает 75%, железо(III) практически не извлекается.

Изотерма растворимости системы синтанол АЛМ-10 – KSCN – H_2O представлена на рис. 2. Гетерогенные области вблизи вершины ПАВ исследовать не удалось из-за высокой вязкости растворов и, как следствие, длительного установления равновесия. Выявлены следующие фазовые области: L – гомогенная область, $L_1 + L_2$ – область расслаивания, $L_1 + L_2 + S$ – область монотектического равновесия, L + S – область кристаллизации соли. Область расслаивания значительно сдвинута к стороне соль – ПАВ. Концентрация воды в расслаивающихся смесях не превышает 46 мас. %. Расслаивание сохраняется в интервале соотношений ПАВ : соль от 3 : 97 до 70 : 30 мас. %. Фаза ПАВ представляет собой прозрачную, подвижную желто-оранжевую жидкость. Синтанол АЛМ-10 также неограниченно смешивается с водой, растворимость соли составляет 70.5 мас. % [5], соль в ПАВ не растворяется.

При отсутствии кислоты в системе $\text{pH}_{\text{равн}}$ водной фазы имеет слабокислую реакцию среды

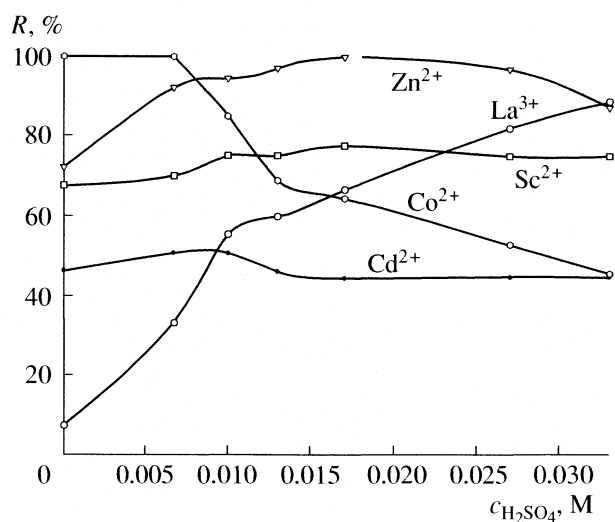


Рис. 3. Распределение 1×10^{-4} моль ионов металлов в системе H_2O – синтанол АЛМ-10 – KSCN – H_2SO_4 .

(5.05). Двухфазное жидкое равновесие сохраняется в узком интервале концентраций как серной, так и хлороводородной кислот. При введении H_2SO_4 более 0.03 моль/л, HCl более 0.1 моль/л наблюдается выделение осадка или помутнение фазы ПАВ. В присутствии гидроксида натрия обе фазы остаются прозрачными до концентрации 1 моль/л NaOH .

Для определения эффективности системы вода – синтанол АЛМ-10 – тиоцианат калия в целях экстракции изучено распределение в ней некоторых ионов металлов. Общий объем системы поддерживали равным 15 мл (40 мас. % воды, 51 мас. % KSCN , 9 мас. % ПАВ). Результаты изучения экстракционных равновесий в зависимости от концен-

трации серной кислоты представлены на рис. 3. Количественное извлечение наблюдается для кобальта и цинка. Экстракция железа(III) не превышает 94%, олова(II) – 82%. Полученные результаты свидетельствуют о возможности разработки способа экстракционно-фотометрического определения кобальта в растворах, поскольку он образует окрашенный тиоцианатный комплекс. Закон Бееера выполнен в интервале концентраций кобальта от 120 до 300 мкг ($\lambda = 630$ нм).

Таким образом, изученные нами системы вода – неорганический высаливатель – алкиловые эфиры полиэтиленгликоля могут быть использованы для экстракции ионов металлов. Однако по сравнению с аналогичными системами с ПЭГ они имеют узкий интервал концентраций неорганических кислот, при котором сохраняется расслаивание.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-96013 – Урал).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 107.
2. Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 8. С. 1368.
3. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 6. С. 49.
4. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратовск. ун-т, 1969. 240 с.
5. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.

УДК 547.565.2.:536.242

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ L-СЕРИНА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298.15 К

© 2008 г. И. Н. Межевой, В. Г. Баделин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: inm@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 12.04.2007 г.

Измерены интегральные энтальпии растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^m$) L-серина в смесях воды с этанолом, *n*-пропанолом и *изо*-пропанолом при концентрации спиртов до 0.32 мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$), переноса ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ$) и сольватации ($\Delta_{\text{solv}}H^\circ$) L-серина из воды в смешанный растворитель. Установлено, что зависимости $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$, $\Delta_{\text{solv}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ от состава смеси носят экстремальный характер, рассчитанные энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий L-серина с молекулами спиртов положительны и увеличиваются в ряду этанол, *n*-пропанол, *изо*-пропанол. Полученные данные интерпретированы с точки зрения различных типов взаимодействий в растворах и влияния природы аминокислотных остатков на термодимические характеристики растворения.

Водно-спиртовые смеси как растворители интересны ввиду их смешанного гидрофобно-гидрофильного поведения в растворах. Различные исследователи изучали влияние спиртов на физические свойства белков. Тем не менее, механизм денатурации (стабилизации) белков в растворах до сих пор до конца не изучен. Изучение сольватации аминокислот (структурных единиц протеинов) в водно-органических растворителях необходимо для выяснения связи между сольватирующей способностью и биологической активностью аминокислот. Закономерности термодимического поведения аминокислот в бинарных смесях вода–органический растворитель в широкой области составов почти не исследованы. Обычно изученная область составов ограничена 0.1 мол. доли органического компонента [1, 2], в то время как наиболее существенные изменения в термодимических характеристиках растворения, переноса и сольватации наблюдаются при его более высокой концентрации.

В данной работе приведены результаты калориметрических измерений энтальпий растворения L-серина в водных растворах этанола (EtOH), *n*-пропанола (PrOH) и *изо*-пропанола (*i*-PrOH).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение энтальпий растворения L-серина (Ser) в смешанных растворителях проводили на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой при 298.15 К [3]. Концентрация Ser варьировалась в интервале 0.005–0.008 моль/кг. Величины энтальпий растворения $\Delta_{\text{sol}}H^m(\text{Ser})$ в исследованной концентрационной

области (до 0.008 моль/кг) не зависят от концентрации аминокислоты, поэтому за стандартные значения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ приняты средние арифметические значения тепловых эффектов растворения $\Delta_{\text{sol}}H^m$ по результатам пяти–семи измерений. L-серин (Aldrich, 99%) перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 343 К в течение 48 ч. Воду после деионизации дважды дистиллировали (удельная электропроводность 10^{-5} Ом⁻¹ см⁻¹). Спирты очищали по методикам, описанным в [4]. Содержание воды контролировали титрованием по методу Фишера [5]. Оно не превышало (мас. %) в этаноле – 0.05, *n*-пропаноле – 0.03, *изо*-пропаноле – 0.04. Смеси готовили весовым методом.

Экспериментальные значения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ и расчетные $\Delta_{\text{solv}}H^\circ$ для Ser в смешанных растворителях H₂O – спирт представлены в табл. 1. Значения $\Delta_{\text{solv}}H^\circ$ для L-серина рассчитаны по уравнению

$$\Delta_{\text{solv}}H^\circ = \Delta_{\text{sol}}H^\circ - \Delta_{\text{sub}}H^\circ, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 148 \pm 4$ кДж/моль [6]. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ$) Ser из воды в водно-спиртовые смеси от мольной доли соразтворителя (x_2) представлены на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В трехкомпонентных системах аминокислота – спирты – вода молекулы гидратированных растворенных веществ находятся на достаточно близком расстоянии, чтобы их гидратные оболочки перекрывались. Данный модельный подход [7] может быть использован для интерпретации полученных значений $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ с точки зрения взаимодействий растворенного вещества и соразтворителя.

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения и сольватации ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{solv}}H^\circ$, кДж/моль) L-серина в смешанном растворителе вода – спирты при 298.15 К (m – моляльная концентрация спирта, моль/кг)

| EtOH | | | PrOH | | | <i>i</i> -PrOH | | |
|---------|------------------------------|--------------------------------|---------|------------------------------|--------------------------------|----------------|------------------------------|--------------------------------|
| m | $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ | $-\Delta_{\text{solv}}H^\circ$ | m | $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ | $-\Delta_{\text{solv}}H^\circ$ | m | $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ | $-\Delta_{\text{solv}}H^\circ$ |
| 0.7371 | 11.86 ± 0.03 | 136.14 | 0.8331 | 12.45 ± 0.03 | 135.55 | 0.8563 | 12.64 ± 0.04 | 135.36 |
| 1.7968 | 12.78 ± 0.05 | 135.22 | 2.1519 | 13.85 ± 0.04 | 134.15 | 2.0169 | 14.54 ± 0.04 | 133.46 |
| 2.9329 | 13.89 ± 0.03 | 134.11 | 3.1654 | 14.82 ± 0.05 | 133.18 | 3.1094 | 15.75 ± 0.04 | 132.25 |
| 4.1839 | 14.88 ± 0.04 | 133.12 | 5.3976 | 15.81 ± 0.05 | 132.19 | 5.4528 | 17.02 ± 0.04 | 130.98 |
| 5.6555 | 15.58 ± 0.04 | 132.42 | 7.1208 | 15.96 ± 0.05 | 132.04 | 6.8998 | 17.50 ± 0.06 | 130.50 |
| 7.3336 | 16.15 ± 0.05 | 131.85 | 8.7615 | 15.56 ± 0.04 | 132.44 | 8.5663 | 17.15 ± 0.05 | 130.85 |
| 9.2942 | 16.30 ± 0.05 | 131.70 | 11.0821 | 14.14 ± 0.04 | 133.86 | 10.7162 | 16.54 ± 0.05 | 131.46 |
| 11.5006 | 16.49 ± 0.04 | 131.51 | 12.9043 | 12.43 ± 0.03 | 135.57 | 12.8353 | 14.29 ± 0.04 | 133.71 |
| 14.1499 | 16.39 ± 0.03 | 131.61 | 15.9991 | 9.46 ± 0.03 | 138.54 | 15.6828 | 11.37 ± 0.04 | 136.63 |
| 17.2781 | 15.82 ± 0.03 | 132.18 | 19.0680 | 6.10 ± 0.02 | 141.90 | 19.0682 | 8.00 ± 0.03 | 140.00 |
| 21.4021 | 15.30 ± 0.04 | 132.7 | – | – | – | – | – | – |
| 25.5698 | 14.53 ± 0.03 | 133.47 | – | – | – | – | – | – |

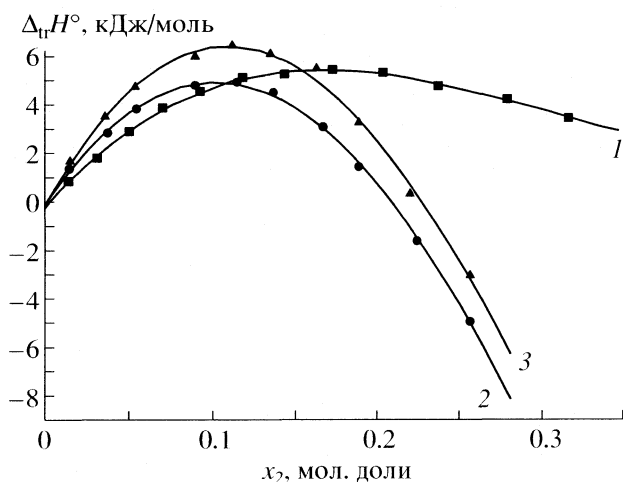
Свойства молекул воды в гидратных оболочках зависят от природы молекул растворенного вещества, возможны следующие типы взаимодействий: 1) ион-биполярные взаимодействия, происходящие между цвиттер-ионными центрами L-серина и –ОН-группой спиртов (ΔH_1); 2) гидрофильно-гидрофильные групповые взаимодействия между –ОН-группой аминокислоты и –ОН-группой спиртов, происходящие через образование водородной связи (ΔH_2); 3) гидрофобно-гидрофильные взаимодействия между неполярными частями аминокислоты или спиртов и –ОН-группой спиртов (L-серина) или цвиттер-ионных центров аминокислоты (ΔH_3); 4) гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между неполярными частями аминокислоты и неполярных частей спиртов (ΔH_4).

Согласно этой модели, первый и второй из этих типов взаимодействий вносит отрицательный, а третий и четвертые типы – положительные вклады в $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$:

$$\Delta_{\text{tr}}H^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4. \quad (2)$$

Положительные значения $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ в растворах этанола, *n*-пропанола до концентрации соразтворителя ≈ 0.20 мол. доли и *iso*-пропанола до ≈ 0.23 мол. доли свидетельствуют о преобладании третьего (ΔH_3) и четвертого (ΔH_4) типов взаимодействий над первым и вторым.

Максимумы при различных мольных долях спиртов показывают, что вклад от процессов (3) и (4) становится максимальным при этих концентрациях. Положительные значения $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ в более низкой области концентраций могут быть следствием доминирующего эффекта неполярных групп Ser и спиртов, которые понижают эффект электрострикции заряженных концевых групп в аминокислоте. Уменьшение положительных значений $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ после максимума и переход к отрицательным значениям для PrOH и *i*-PrOH показывает, что ион-биполярные (ΔH_1) и гидрофильно-гидрофильные (ΔH_2) типы взаимодействий начинают доминировать над другими при более высоких концентрациях спиртов. Вероятнее всего, при высоких концентрациях спиртов доминирующую роль играют ОН-группы взаимодействующих молекул и заряженные концевые NH_3^+ - и COO^- -группы L-серина. Таким образом, гидрофобный эффект преобладает при более низких, а гидрофильный эффект – при более высоких концентрациях спиртов. Это подтверждается литературными данными [8], согласно которым увеличение доли



Зависимости энтальпии переноса ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ$) L-серина из воды в ее смеси с EtOH (1), PrOH (2) и *i*-PrOH (3) от концентрации спирта (x_2) при 298.15 К.

спиртов в смешанном водном растворителе уменьшает гидрофобную гидратацию.

Межчастичные взаимодействия в трехкомпонентных водных системах охарактеризованы в рамках теории МакМиллана–Майера [9] путем расчета энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) Ser с молекулами спиртов. Для их расчета концентрационная зависимость $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ L-серина в водно-спиртовых смесях была аппроксимирована полиномом третьей степени:

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ = a_0 + a_1m + a_2m^2 + a_3m^3, \quad (3)$$

где m – моляльная концентрация спирта; a_0 , a_1 , a_2 – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов. Коэффициенты уравнения (3) для этанола, *n*-пропанола и *изо*-пропанола приведены в табл. 2. Значение a_0 соответствует стандартной энтальпии растворения L-серина в чистой H_2O . Оно хорошо согласуется с литературными данными: $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 11.49 \pm 0.06$ [10], 10.86 кДж/моль [11].

Для расчета энтальпийного коэффициента парных взаимодействий h_{xy} использован коэффициент a_1 , который связан с ним соотношением $h_{xy} = a_1/2$ [12]. Полученные значения представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, все коэффициенты положительны. Это значит, что растворенная аминокислота и спирты в области с большим содержанием воды хорошо гидратированы и прямые взаимодействия между сольватированными молекулами слабы. Увеличение размера молекул спиртов и наличие неполярной CH_3 -группы в *изо*-пропаноле приводит к преобладанию процессов дегидратации взаимодействующих молекул и гидрофобных эффектов, что отражается в росте h_{xy} в ряду $\text{EtOH} < \text{PrOH} < i\text{-PrOH}$.

Для исследования роли структурных групп в молекуле в процессах сольватации аминокислоты данные были сравнены с полученными ранее экспериментальными значениями $\Delta_{\text{r}}H^\circ$ [13] и рассчитанными h_{xy} для DL- α -аланина (Ala), которые представлены в табл. 3. Обнаружено, что ход зависимостей для Ser более экзотермичен и коэффициенты по абсолютной величине меньше по сравнению с Ala. Различия в энтальпиях переноса между аминокислотами в точке максимума для EtOH, PrOH и *i*-PrOH составили 3.39, 3.21 и 2.37 кДж/моль соответственно. Структурное различие двух аминокислот заключается в замещении в метильной группе Ser атома водорода на OH-группу. По-видимому, более сильная сольватация молекулами растворителя Ser связана с образованием в трехкомпонентном растворе дополнительных водородных связей за счет гидроксильной группы аминокислоты, что увеличивает долю экзо-эффектов.

Таким образом, изменение термодинамических характеристик растворения L-серина в водно-спир-

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (3)

| Спирт | a_0 | a_1 | R | SD | N |
|----------------|------------------|-----------------|-------|-------|-----|
| EtOH | 11.11 ± 0.14 | 1.14 ± 0.05 | 0.992 | 0.154 | 12 |
| PrOH | 11.10 ± 0.11 | 1.65 ± 0.05 | 0.999 | 0.097 | 10 |
| <i>i</i> -PrOH | 11.05 ± 0.26 | 2.05 ± 0.12 | 0.996 | 0.226 | 10 |

Таблица 3. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy} , Дж кг моль⁻²) аминокислот со спиртами в водных растворах при 298.15 К

| Вещество | EtOH | PrOH | <i>i</i> -PrOH |
|----------|---------------|--------------|----------------|
| Ser | 568 ± 27 | 825 ± 27 | 1023 ± 63 |
| Ala [13] | 571 ± 112 | 923 ± 53 | 1071 ± 80 |

товых смесях определяется конкуренцией различных типов межмолекулярных взаимодействий. В общем случае гидрофобные взаимодействия и процессы дегидратации доминируют при более низких концентрациях спиртов. Далее после прохождения через максимум уменьшается $\Delta_{\text{r}}H^\circ$ с увеличением концентрации соразвителя и наблюдается рост гидрофильных взаимодействий аминокислоты с молекулами спиртов.

Работа поддержана грантом Президента РФ (МК-4905.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Palecz B.* // Fluid Phase Equilibria. 2000. V. 167. P. 253.
2. *Palecz B., Piekarski H.* // J. Solution Chem. 1997. V. 26. P. 621.
3. *Межевой И.Н.* Влияние состава водно-органических растворителей и буферных систем на энтальпийные характеристики сольватации аминокислот и пептидов при 298.15 К: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР, 2004. С. 37.
4. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
5. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
6. *Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г.* // Биофизика. 2005. Т. 50. № 6. С. 835.
7. *Franks H.S., Evans E.W.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 507.
8. *Talukdar H., Kundu K.K.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 970.
9. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
10. *Palecz B.* // J. Thermal Analysis. 1998. V. 54. P. 257.
11. *Lou Y., Lin R.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 316. P. 145.
12. *Piekarski H., Tkaczyk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3661.
13. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии 2004. Т. 78. № 2. С. 280.

УДК 546.212

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАТРАТНЫХ ГИДРАТОВ ОЗОНА В ВЕРХНИХ СЛОЯХ АТМОСФЕРЫ

© 2008 г. Т. А. Высоких, Т. В. Ягодковская, С. В. Савилов, В. В. Лунин

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

E-mail: siuteston@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2007 г.

Изучена возможность образования гидратов озона в условиях, близких к стратосферным, а также их взаимодействие с хлористым водородом. С применением низкотемпературной ИК-спектроскопии *in situ* показано образование гидратов озона, устойчивых в интервале температур 77–220 К. Установлено, что реакция HCl с гидратом озона наблюдается при температурах выше 220 К, с разрушением клатрата; результатом этого процесса является образование оксидов хлора различного состава.

С момента первого упоминания об “озоновых дырах” предложено много гипотез о естественных и антропогенных причинах этого явления, однако однозначный ответ до сих пор не получен [1, 2]. Особый интерес с этой точки зрения вызывают полярные стратосферные облака. Показано, что в стратосфере Земли образуются твердые газовые гидраты воздуха [2–4]. Существует предположение [2], что в процессе разрушения озонового слоя могут участвовать клатратные гидраты озона. С их образованием связывают обогащение приземного слоя Земли озонотом – твердые клатратные гидраты озона, попадая в более теплые низкие слои атмосферы, разрушаются с высвобождением этого газа в свободном виде. В работах [5–7] обсуждается вопрос о захвате озона полярными стратосферными облаками (ПСО), состоящими из мелких кристалликов льда и капель переохлажденной воды, что приводит к образованию гидратов озона. Есть также предположение, что серебристые облака на высоте 70–100 км (температура 185 К) есть не что иное, как скопления гидратов озона [8].

Вопросам образования газовых гидратов посвящено большое количество работ. В некоторых из них изучались факторы, влияющие на образование и свойства клатратных структур, сформированных льдом и различными гидрофобными газами [9–11]. Основной вклад в эти процессы вносят ван-дер-ваальсовы и водородные связи, которые, благодаря своей лабильности, способны участвовать в образовании различных каркасных структур льда, в том числе и таких, в которых имеются полости молекулярного размера. Все структурные изменения, в том числе связанные с возможным взаимодействием газа с другими веществами, проявляются в ИК-спектрах поглоще-

ния газовых гидратов (появление новых полос, исчезновение старых, уширение и увеличение интенсивности полос поглощения и т.д.) [10–15].

При изучении химии атмосферы важная роль отводится экспериментальному моделированию различных реакций, происходящих в верхних слоях атмосферы. Такие исследования позволяют лучше понять особенности процессов, приводящих к изменению состава атмосферы под влиянием различных внешних воздействий.

В работах [16, 17], посвященных исследованию систем O_3-H_2O , установлено существование молекулярных комплексов O_2-H_2O и O_3-H_2O , которые могут находиться в земной атмосфере. В [18] изучалась адсорбция озона на поверхности аморфного льда методом ИК-фурье-спектроскопии. В ИК-спектрах наблюдалось слабое смещение характеристических линий исходных реагентов. В частности, наблюдали смещение частот валентных колебаний O–O связи озона ($1037 \rightarrow 1026$; $1054 \rightarrow 1048 \text{ см}^{-1}$) и воды ($3695 \rightarrow 3635 \text{ см}^{-1}$). Отмечено также, что частоты колебаний озона, адсорбированного на других поверхностях (SiO_2 , Al_2O_3 , CeO), изменяются в незначительной степени [18–20].

Авторами [21, 22] исследован модельный процесс гетерогенного разрушения озона с участием активного хлора. Установлено, что озон активно вступает во взаимодействие с хлористым водородом в интервале температур 77–220 К с образованием оксидов хлора различного состава и поэтому может приводить к разрушению озонового слоя Земли. В частности показано, что чистый лед при контакте с озоном при 77 К не приводит к разрушению молекулы озона. Следует также отметить работу [23], где авторы при моделировании гетерогенных процессов на частицах (ПСО),

изучали реакцию водяного кластера $X(H_2O)_n$, где $n = 1, 2, \dots$; $X = H^+$, OH^- , O^- , e^- и молекул HCl и $ClONO_2$, которые являются источником активного хлора в условиях стратосферы.

Данная работа продолжает ранее начатые исследования [21, 22, 24] и имеет своей целью изучить модельный процесс образования гидрата озона и его взаимодействие с хлористым водородом в условиях, близких к стратосферным (77–220 К и $p \sim 1$ мм рт. ст.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовался баллонный кислород особой чистоты (для синтеза озона), дистиллированная вода и HCl (“ч.д.а.”). В опытах исследовались системы: лед – озон; озон – лед; лед – озон – лед; лед – озон – лед – HCl . Эксперименты проводились по двум методикам, описанным ранее [20, 21], с использованием проточной вакуумной электроразрядной установки (ПВЭУ). Основной частью ПВЭУ являлась разрядная трубка, обеспечивающая получение чистого озона низкотемпературной конденсацией из плазмы тлеющего разряда кислорода. Контроль за ходом реакции, в случае использования низкотемпературной (н/т) ловушки, осуществлялся визуально, а в случае использования низкотемпературной оптической кюветы – методом ИК-фурье-спектроскопии. Формирование исследуемых систем проводили путем последовательного вымораживания при 77 К реагентов из испарителя на поверхность стеклянных стенок н/т-ловушки или на поверхность золотых зеркал н/т оптической кюветы (соединенной с ПВЭУ), помещенной в кюветное отделение ИК-фурье-спектрометра (ФСМ 1201). ИК-спектры регистрировали в области 500–4000 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} .

Конструкция оптической кюветы обеспечивает трехкратное прохождение луча через слой образца за счет наличия трех позолоченных зеркал, угол падения луча на которые составляет 85°. Время регистрации спектров составляло 25 с, что позволяло практически избежать каких-либо вторичных изменений в образце. Проточная система обеспечивала равномерное напыление веществ на охлажденные поверхности зеркал из испарителя. Регистрация спектров велась последовательно при остаточном давлении в системе 10^{-4} мм рт. ст. в интервале температур 77–220 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно проводили качественные опыты в низкотемпературной ловушке по методике, описанной ранее [21, 22]. Пленка льда, образованная при 77 К, приводилась в контакт с озоном ($p_{O_3} = 3$ мм рт.ст.), при этом происходила конденса-

ция озона на поверхности льда. При повышении температуры системы лед–озон до 100 К визуально наблюдали проникновение озона в объем пленки льда. Дальнейшее же повышение температуры (\approx до 200 К) приводило к газовой выделению озона из образца. Именно в этот момент реакции происходило взаимодействие озона с HCl . Озон взаимодействовал с HCl с выделением оксидов хлора, образование которых можно было наблюдать по появлению цветных пятен на ледяной пленке. Таким образом, этот факт подтверждает, что при повышении температуры происходит разрушение гидрата с высвобождением молекулы озона из клатратной структуры [2] полученного гидрата озона, который сохраняет свои свойства и вступает в реакцию с HCl .

Для подтверждения результатов качественного исследования систем лед–озон проведено их спектральное исследование с использованием низкотемпературной оптической кюветы. Для этого были смоделированы системы: при последовательном (озон – лед, лед – озон и лед – озон – лед) и параллельном напылении озона и воды на поверхность золотых зеркал низкотемпературной кюветы. В ИК-спектрах исследуемых систем, независимо от последовательности напыления реагентов, при 77 К наблюдали одинаковые группы полос поглощения для воды (широкие полосы поглощения в областях 800–900, 1600–1700, 3100–3600 cm^{-1}) и озона (654 и 660, 678, 1036, 1264, 1300 cm^{-1}), широкую полосу поглощения водородных связей молекулы H_2O (2230 cm^{-1}). Кроме того, в ИК-спектрах кристаллов льда, смоделированных систем при 77 К, наблюдали появление полос поглощения малой интенсивности в областях 1405–1450, 2107, 2249, 2283, 2350–2380 cm^{-1} [7, 24], отвечающих образованию водородных связей между озоном и водой в адсорбированном состоянии. При повышении температуры системы до 80 К в ИК-спектре происходило увеличение интенсивностей полос поглощения озона (660 и 678, 1036, 1264, 1300 cm^{-1}) и водородных связей, причем полоса 2107 cm^{-1} резко увеличивала свою интенсивность. Кроме того, в ИК-спектре исследуемых систем (при 80 К) появлялись новые полосы поглощения (704, 1001, 1106, 2045, дублет в области 2350–2380, 2784 cm^{-1}).

Появление в ИК-спектре новых и увеличение интенсивностей полос поглощения озона можно отнести к колебаниям связей в образующемся гидрате озона [24]. Подобные изменения в ИК-спектрах поглощения адсорбированного озона на поверхности льда описаны авторами работ [7, 20]. Сопоставляя спектральные данные с результатами качественных опытов, можно предположить, что при 80 К происходит проникновение озона внутрь структуры льда. При этом образуется гидрат озона клатратной структуры. На рис. 1 представлен фрагмент ИК-спектра гидрата озона.

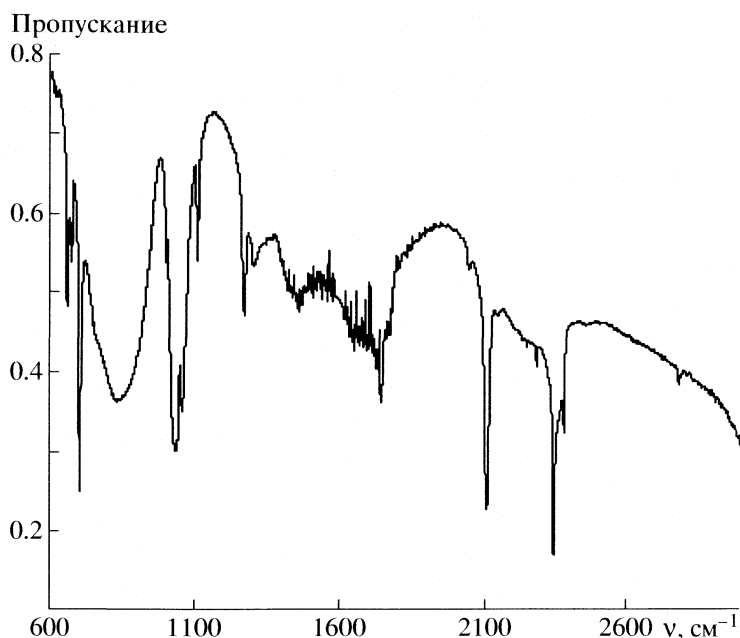


Рис. 1. ИК-спектр гидрата озона.

При контакте хлористого водорода с гидратом озона (при 77 К) ИК-спектр (рис. 2) не изменялся, т.е. реакцию не наблюдали, однако повышение температуры полученной системы лед–озон–лед–НСI до 220 К приводило к появлению в ИК-спектре (рис. 2) полос поглощения О–СI-связей в оксидах хлора. При дальнейшем повышении тем-

пературы освобождающийся из клатратной структуры озон реагировал с НСI с образованием разных форм оксидов хлора, о чем можно было судить по росту интенсивностей и изменению формы полос поглощения в области волновых чисел 500–1000 cm^{-1} , характеризующих проявления колебаний связей СI–О, что хорошо согласуется с данными [25, 26]. Этот факт подтверждается также и качественными опытами. Ранее было найдено, что реакция озона, адсорбированного на поверхности тонкой пленки льда, с НСI при 77 К происходила мгновенно [20].

Таким образом, с помощью качественных и спектральных исследований показано, что образование гидрата озона в стратосферной зоне возможно. Наличие гидратной оболочки озона препятствует протеканию его реакции с НСI до выделения озона из клатрата и начинается только с повышением температуры. Следовательно, если в ПСО озон находится в форме гидрата, то его реакции с другими веществами (в частности с НСI), присутствующими в стратосфере, затруднены.

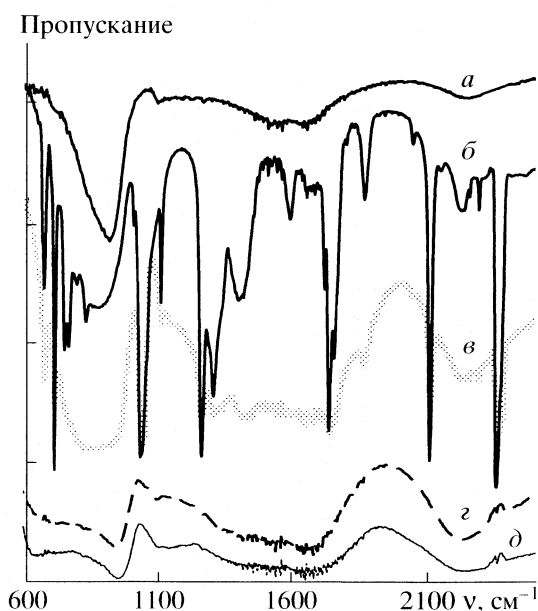


Рис. 2. ИК-спектры систем: а – лед при 77 К, б – лед (H₂O)–озон–лед (H₂O)–лед (H₂O) при 77 К и системы лед (H₂O)–озон–лед (H₂O)–НСI при температурах: в – 77, з – 220, д – 270 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wayne R.P. Chemistry of the atmospheres. Oxford University Press, 2000.
- Царев В.П., Повилейко Р.П. // Химия и жизнь. 1989. № 10. С. 27.
- Miller S.I. // Science. 1969. V. 165. P. 489.
- Макогон Ю.Ф., Толкачев М.В., Царев В.П. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 4. С. 838.
- Мак-Иван М., Филинс А. Химия стратосферы. М.: Мир, 1978. 370 с.

6. Wayne R.P. // Atmos. Environ. 1995. V. 29. P. 2677.
7. Ignatov S.K., Sennikov P.G., Jacobi H.-W. et al. // J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 496.
8. Тун О.Б., Турко Р.П. // В мире науки. 1991. № 8. С. 34.
9. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. № 3. С. 5.
10. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. С. 295.
11. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 103.
12. Wilson M.K., Badger R.M. // J. Chem. Phys. 1950. V. 16. № 7. P. 741.
13. Ягоддовская Т.В., Хаджи-Оглы М.Р., Некрасов Л.И. // Журн. физ. химии. 1986. № 4. С. 922.
14. Chaabount H., Schriver-Mauzroli L., Schiriver A. // Fiziķa Nizkikh Temperatur. 2000. V. 26. № 9 / 10. P. 969.
15. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.
16. Giellies J.Z., Gillies C.W. et al. // J. Molec. Spec. 1991. V. 146. P. 493.
17. Vaida V., Headrer J.E. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 23. P. 5401.
18. Borget F., Chiavassa T., Alloncle A., Ageard J.P. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 499.
19. Toon O.B., Hamill P., Turco R.P. // Geoph. Res. Lett. 1986. V. 13. № 12. P. 1284.
20. Bulanin K.M., Lvalley J.C., Lamotte J. et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 6809.
21. Ягоддовская Т.В., Громов А.Р., Зосимов А.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 857.
22. Ягоддовская Т.В., Савилов С.В., Зосимов А.В., Лунин В.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1149.
23. Schindler T., Berg C. et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 3997.
24. Ягоддовская Т.В., Савилов С.В., Зосимов А.В., Лунин В.В. // Тез. докл. VII Междунар. конф. Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем. Иваново. 2003. С. 88.
25. Beltran A., Andres J., Noury S., Silvi B. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 3078.
26. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. С. 109.

УДК 542.943

ОБРАЗОВАНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОЛОСТЕЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАНОЧАСТИЦ Co

© 2008 г. П. А. Чернавский*, Г. В. Панкина*, В. И. Зайковский**,
Н. В. Песков***, В. В. Дунин*

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

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

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

Факультет вычислительной математики и кибернетики

E-mail: chern@Kge.msu.ru

Поступила в редакцию 23.04.2007 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что при окислении наночастиц Co, нанесенных на монтмориллонит, образуются нанооболочки, состоящие из оксидов кобальта и содержащие внутри сферические пустоты. Установлена линейная зависимость между исходным диаметром частиц Co и толщиной оксидной оболочки.

Известно, что в процессе высокотемпературного окисления металлов при формировании толстых оксидных слоев на границе раздела фаз металл–оксид наблюдается образование пустот, возникающих за счет ассоциации вакансий, которые, в свою очередь, образуются благодаря разности коэффициентов диффузии ионов металла и кислорода [1–3].

Недавно подобное явление было обнаружено при окислении наночастиц Co [4] и наночастиц Fe [5] при сравнительно низких температурах. Методами электронной микроскопии высокого разрешения показано, что при низкотемпературном окислении наночастиц Co и Fe на границе раздела металл–оксид происходит накопление вакансий, приводящее к образованию сферических пустот, окруженных оболочкой из оксида металла.

Такое явление находит следующее объяснение: в зависимости от типа мигрирующих дефектов решетки, рост оксидной пленки может происходить либо на поверхности раздела металл–оксид (транспорт ионов кислорода внутрь частицы), либо на границе оксид–газ (транспорт ионов металла к поверхности). При значительном различии в коэффициентах диффузии (эффект Киркендалла) на границе раздела металл–оксид образуются области, в которых происходит накопление вакансий, приводящее к образованию пустот.

В работе [5] обнаружено, что для наночастиц Fe существует критический размер (8 нм), при котором наблюдается полное окисление частицы при температуре 20°C и образование сферических пустот внутри оксидной оболочки, в то время как для частиц больших размеров отмечено только образование отдельных полостей на гра-

нице раздела металл–оксид. Существование критических размеров частиц металла, при окислении которых образуются сферические пустоты, исследуется теоретически в работе [6]. Рассматривается термическая нестабильность сферических нанооболочек, а также приводятся результаты Монте-Карло моделирования кинетики процесса образования нанооболочек.

Настоящая работа посвящена исследованию нанооболочек оксида кобальта, образующихся при окислении наночастиц Co, нанесенных на монтмориллонит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект для исследования, наночастицы Co на монтмориллоните, готовили методом пропитки носителя раствором нитрата кобальта марки “х.ч.”. В качестве носителя использовали монтмориллонит марки Grade F-160 с удельной поверхностью 300 м²/г и средним размером пор 6.6 нм. После пропитки исследуемый образец сушили в токе воздуха при 100°C в течение 3 ч. Таким образом был получен образец, содержащий 20% Co/монтмориллонит, в дальнейшем обозначаемый как Co/M. Высушенный образец восстанавливали в токе водорода в проточном микрореакторе, который одновременно служил измерительной ячейкой вибрационного магнитометра [7]. Восстановление проводили в температурно-программируемом режиме (ТПВ) до 700°C со скоростью нагрева 0.47 К/с, после чего образец выдерживали при 700°C до неизменной степени восстановления. За степенью восстановления наблюдали по изменению намагниченности, постоянное во времени значение намагниченности свидетельствовало о

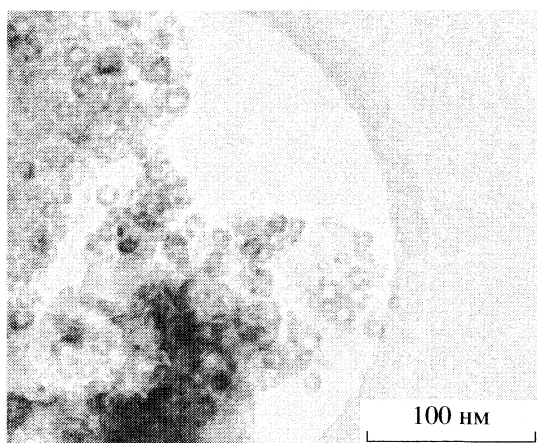


Рис. 1. Электронная микрография образца 20%Co/M после окисления в режиме ТПО до температуры 200°C.

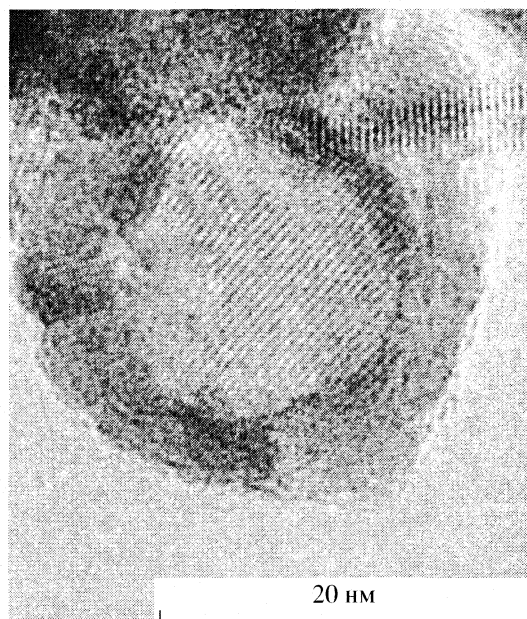


Рис. 2. Микрография одной частицы Co на монтмориллоните после полного окисления в режиме ТПО в токе воздуха.

достижении предельной при данной температуре степени восстановления. Исследуемый образец охлаждали в токе H_2 до 200°C, после чего ток H_2 заменяли на Ag, для того чтобы удалить адсорбированный водород, затем охлаждали до комнатной температуры.

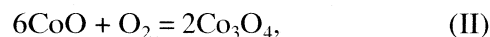
Окисление наночастиц Co проводили в температурнопрограммируемом (ТПО) режиме при скорости нагрева 0.47 K/c в токе смеси 1% O_2 /He. После падения намагниченности до нуля образец охлаждали в токе Ag до температуры ~20°C и выгружали из реактора. Далее образец исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образец для исследований закрепляли на стандартной медной сетке.

Кроме того, образец Co/M исследовали методом ТПВ с одновременной регистрацией изменения намагниченности и скорости поглощения водорода. Такое сочетание методов позволяет получить дополнительную информацию о последовательности стадий в процессе восстановления [7]. В этом случае вместо H_2 использовали смесь 5% H_2 + Ag.

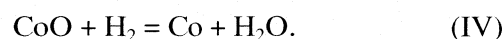
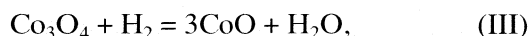
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 приведены микроснимки образца 20% Co/M после процедуры последовательного восстановления в режиме ТПВ до 700°C и последующего окисления в режиме ТПО до температуры 200°C. На снимках отчетливо видны кольцевые структуры, представляющие собой наносферические оболочки, состоящие из оксида Co.

При окислении наночастиц Co протекают последовательно две реакции:



а при восстановлении:



Для ответа на вопрос, какой именно оксид образуется в данном случае, исходный образец после прокаливания и образец после последовательности процедур восстановления и окисления был исследован методом ТПВ с использованием в качестве восстановителя смеси 5% H_2 + Ag. На рис. 3 приведены зависимости скорости поглощения водорода и изменения намагниченности от температуры для исходного образца предварительно прокаленного в токе Ag при температуре 400°C в течение часа.

Пик на кривой скорости поглощения водорода в диапазоне температур 200–300°C не сопровождается изменением намагниченности и отвечает реакции (III). При 350°C наблюдается рост намагниченности, что соответствует началу процесса (IV). Немонотонность процесса поглощения водорода в этом интервале температур, вероятно, обусловлена явлением массопереноса в микропорах носителя [8]. По окончании процесса ТПВ, исследуемый образец был окислен в токе смеси 1% O_2 + He в режиме линейного роста температуры от комнатной до 250°C, после чего был снова

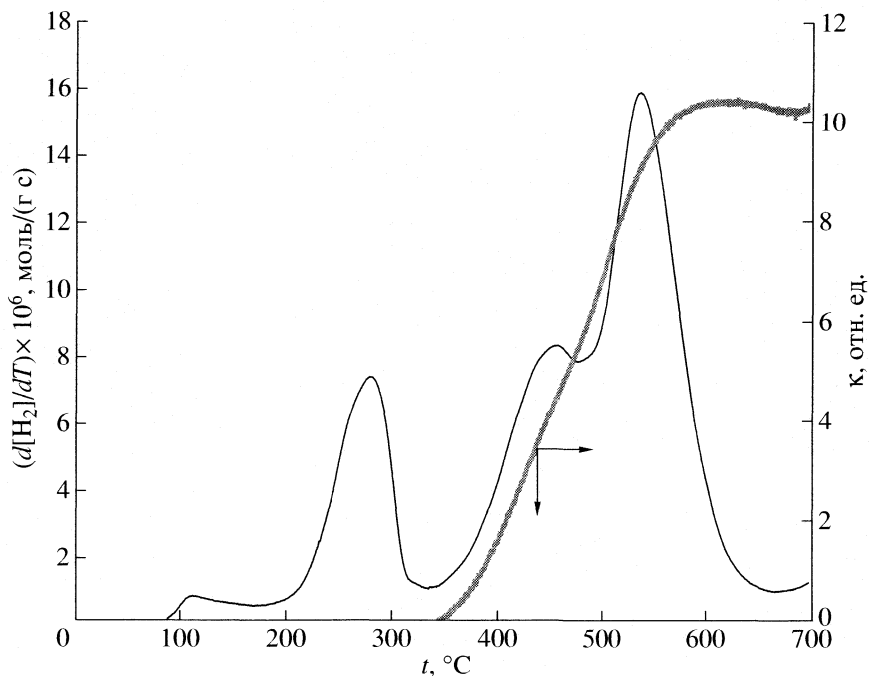


Рис. 3. Спектр ТПВ и зависимость намагниченности (κ) от температуры для исходного образца Со/М.

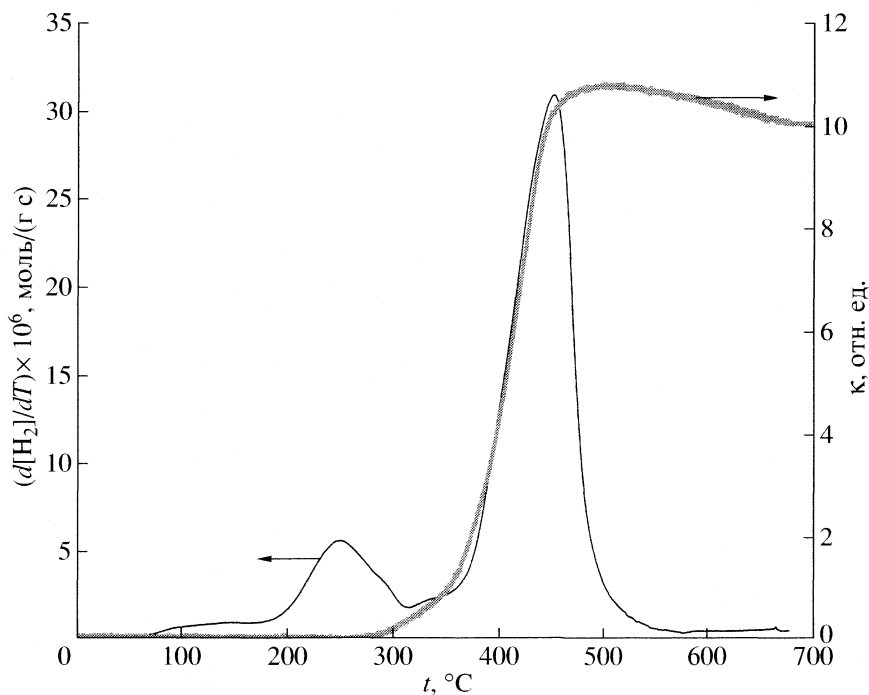


Рис. 4. Спектр ТПВ и зависимость намагниченности от температуры для образца Со/М после процедуры "восстановление-окисление".

подвергнут восстановлению в режиме ТПВ в $5\% \text{H}_2 + \text{Ar}$. Результаты повторного восстановления приведены на рис. 4.

Из приведенных на рис. 4 результатов следует, что в диапазоне температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$ снова на-

блюдается пик поглощения водорода, отвечающий процессу (III), откуда следует, что окисление в приведенных выше условиях приводит к образованию оксида Co_3O_4 . Однако из соотношения площадей пиков в спектре ТПВ следует, что в обоих

случаях в системе помимо Co_3O_4 присутствует также и CoO . После повторного ТПВ доля CoO заметно возрастает от 26% до 33%. Таким образом, можно допустить, что наблюдаемые на микрофотографиях сферические оксидные оболочки состоят преимущественно из оксида Co_3O_4 , но присутствует также и CoO в соотношении $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4 \sim 1/3$.

Результаты обработки данных просвечивающей электронной микроскопии приведены на рис. 5, где представлены зависимость толщины наносферической оболочки δ от диаметра внутренней полости d .

Из стехиометрии реакций (I) и (II) следует, что

$$n_{\text{Co}} = n_{\text{CoO}} \text{ или } n_{\text{Co}} = (1/3)n_{\text{Co}_3\text{O}_4}, \quad (1)$$

где n_i – количество молей Co , CoO и Co_3O_4 в исходной наночастице и в сферической оксидной оболочке соответственно. Сферическая частица Co диаметром d_0 содержит n_{Co} молей

$$n_{\text{Co}} = \frac{\pi \rho_{\text{Co}}}{6M_{\text{Co}}} d_0^3, \quad (2)$$

где ρ – плотность, M – атомная масса. Аналогичным образом для оксида Co_3O_4 можно записать:

$$n_{\text{Co}_3\text{O}_4} = \frac{\pi \rho_{\text{Co}_3\text{O}_4}}{6M_{\text{Co}_3\text{O}_4}} (D^3 - d^3), \quad (3)$$

где D – внешний диаметр частицы после полного окисления, а d – диаметр сферической полости, образовавшейся на месте частицы Co диаметром d_0 .

Допустим, что диаметр сферической полости и диаметр исходной частицы Co связаны уравнением

$$d = d_0 - \epsilon,$$

где ϵ – параметр. При $\epsilon = 0$ рост оксидной пленки осуществляется только за счет диффузии ионов металла к поверхности раздела оксид–газовая фаза, другими словами, рост оксидной оболочки происходит только за счет увеличения толщины оксидной пленки на границе газ–оксид. При $\epsilon > 0$ рост оксидной пленки происходит не только вследствие диффузии ионов металла, но и за счет встречной диффузии ионов кислорода и диффузии вакансий к поверхности оксид–газ.

Из условий (1) с учетом уравнений (2) и (3) можно получить зависимость толщины оксидной сферической оболочки от диаметра сферической полости:

$$\delta = \left[\left(\frac{d + \epsilon}{2} \right)^3 \frac{1}{C} + \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right]^{1/3} - \frac{d}{2}, \quad (4)$$

где $C = V(\text{Co})/V(\text{CoO}) = 0.548$ в случае, если оксидная оболочка состоит из оксида CoO , или $C = V(\text{Co})/3V(\text{Co}_3\text{O}_4) = 0.056$ в случае образования оксида Co_3O_4 . Здесь V – мольный объем Co и оксидов соответственно. Как показал анализ, прове-

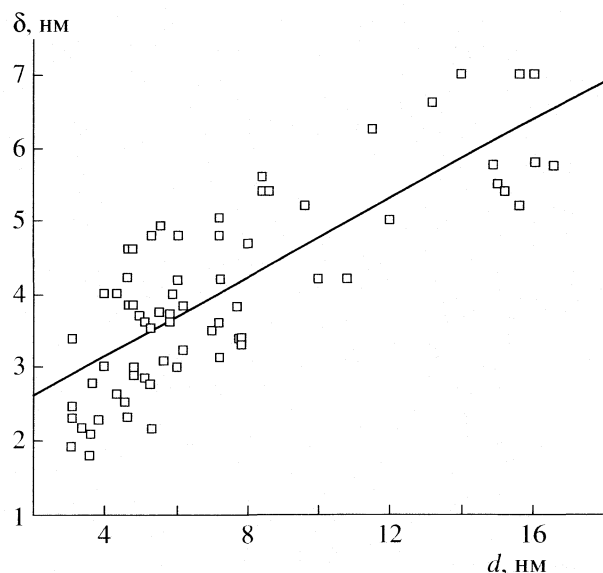


Рис. 5. Зависимость толщины оксидной оболочки δ от диаметра сферической полости d для образца Co/M . Сплошная линия отвечает уравнению (4) с параметрами $\epsilon = 2.66$ и $C = 0.35$.

денный выше, в действительности оксидная оболочка содержит $\sim 33\%$ CoO и $\sim 67\%$ Co_3O_4 . Кроме того, следует учесть, что плотность массивного оксида, скорее всего, отлична от плотности оксида в оболочке, поэтому точное значение C остается неизвестным. Неизвестные параметры ϵ и C можно оценить по имеющимся экспериментальным данным с помощью метода наименьших квадратов. Таким образом были получены значения $\epsilon = 2.66$ и $C = 0.35$, причем сумма квадратов отклонений слабо зависит от параметра C .

Сопоставление результатов регрессионного анализа и приведенных выше расчетов дает основание предположить, что диаметр сферической полости меньше диаметра исходной частицы Co . По-видимому, на начальной стадии окисления несколько внешних атомных слоев Co окисляются “на месте” путем диффузии кислорода внутрь частицы. Затем ионы Co под действием потенциала Мотта диффундируют через слой оксида к поверхности частицы и там окисляются, наращивая оксидную пленку “сверху”. Попытки учесть смешанный состав оксидной пленки незначительно изменяют оценки параметров ϵ и C в линейной зависимости толщины оксидного слоя от диаметра сферической полости.

Отметим, что расчет по формуле (4) показал, что нулевой диаметр сферической полости $d = 0$, т.е. отсутствие сферической полости внутри частицы, соответствует диаметру частицы $d_0 \approx 2$ нм. Мы предполагаем, что эту величину можно считать оценкой некоторого критического размера

частицы, начиная с которого окисление сопровождается образованием сферической полости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32500 а) и Федеральной целевой научно-технической программы (ФЦНТП) (грант 2005-РИ-112.0/001/056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Atkinson A.* // *Rev. Mod. Phys.* 1985. V. 57. P. 437.
2. *Kofstad P.* *High Temperature Corrosion.* L.: Elsevier Applied Science, 1988.
3. *Rojas T.C., Greneche J.M., Conde A., Fernandez A.* // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 4877.
4. *Yin Y., Riou R. M., Erdonmez C. K. et al.* // *Science.* 2004. V. 304. P. 711.
5. *Wang C.M., Baer D.R., Thomas L.E. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 094308.
6. *Gusak A.M., Zaporozhets T.V., Tu K.N., Gosele U.* // *Phil. Mag.* 2005. V. 85. P. 4445.
7. *Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Pankina G.V. et al.* // *App. Catal. A.* 2006. V. 306. P. 108.
8. *Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Панкина Г.В. и др.* // *Кинетика и катализ.* 2002. Т. 43. № 2. С. 292.

Сдано в набор 15.10.2007 г.

Подписано к печати 05.02.2008 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 7.4 тыс.

Уч.-изд. л. 26.0

Бум. л. 12.5

Тираж 294 экз.

Зак. 41

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

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